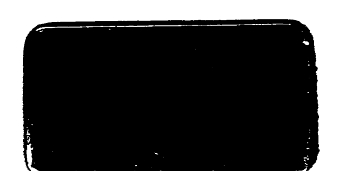

SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften

von

Jacob Berzelius.

Abgegeben an die schwedische Akademie der Wissenschaften, den 31. März 1828.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

Dr. F. Wöhler.

Achter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1829.

Inhalt.

Physik und unorganische Chemie.

*

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Geologie.

Phy-

Physik und Chemie.

Schall. Dessen Schnelligkeit.

Bekanntlich ist die durch Versuche aufgefundene Schnelligkeit des Schalles $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ gröfser, als aus Newton's Formel folgt, und dieser Umstand beruht, wie Laplace zeigte, darauf, dafs die Schallwellen, indem sie die Luft vor sich zusammendrükken, Wärme entwickeln, wodurch sich die Elasticität der Luft vermehrt, obgleich diese Wärme im Augenblick nachher durch die Expansion der Luft wieder aufgenommen wird (Jahresb. 1825. p. 2.). In Folge hiervon bestimmte Laplace, dafs die Schnelligkeit des Schalles gleich grofs ist mit der aus Newton's Formel folgenden Schnelligkeit, multiplicirt mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnifs zwischen der specifischen Wärme der Luft bei einem constanten Druck und ihrer specifischen Wärme bei einem constanten Volum. — Nach Versuchen von Clement und Desormes, und späteren von Gay-Lussac und Welter, hat Ivory *) das Verhältnifs zwischen der freien und der gebundenen Wärme der Luft, bei Veränderung des Volums der letzteren unter einem constanten Druck, zu bestimmen und die genaue Zahl aufzufinden gesucht, welche dieses Verhältnifs ausdrückt, was, nach den Versuchen von Gay-Lussac und Welter, bei bedeutend verschiedenen Temperaturen fast constant ist; und ich werde

*) Philosophical Magazin and Annals of Philosophy, by R. Taylor and R. Phillips. I. 249.

nachher, bei der specifischen Wärme der Gase, die von Ivory zur Bestimmung dieser Zahl angestellten Versuche anführen. Hiernach hat er eine für die Berechnung der Schnelligkeit des Schalles, bei einer gegebenen Temperatur und Pression, passende Formel aufgestellt; die von Newton kann, wenn p' und ϱ' Druck und Dichtigkeit in einer gegebenen Luftmasse bedeuten, mit $\sqrt{\frac{p'}{\varrho'}}$ ausgedrückt werden; aber die wirkliche Schnelligkeit ist $\sqrt{k \times \frac{p'}{\varrho'}}$, worin k ausdrückt: $1 + \frac{\alpha}{\beta}$, in dem α gleich $\frac{1}{480}$ oder die Veränderung des Luftvolums für 1° Fahrenheit, und β $\frac{2}{3}$ ist, eine Zahl, von der er glaubt, daſs sie das Verhältniſs der durch Comprimiren in der Luft entstehenden Temperatur zu derjenigen ausdrücke, welche nöthig ist, um bei constantem Druck dieselbe Volumverminderung zu bewirken. Ich werde weiter unten noch die gegen diese Formel mit Grund gemachten Einwürfe anführen.

Schnelligkeit des Schalles im Wasser.

Colladon und Sturm *) haben Untersuchungen über die Schnelligkeit des Schalls im Wasser angestellt. Sie bedienten sich hierbei einer im Wasser aufgehängten Glocke, die mit einem Hammer geschlagen wurde. Der Ton wird im Wasser nicht in der Entfernung gehört, so lange sich das Ohr auſserhalb des Wassers befindet, als aber eine am unteren Ende verschlossene Röhre von Eisenblech in das Wasser gesenkt und das Ohr an die obere Oeffnung gehalten wurde, so wurde der Ton ganz klar in

*) Annales de Chimie et de Physique. XXXVI. 236.

weiter Entfernung gehört, und konnte verstärkt werden, wenn das erweiterte und nach der Richtung des Tones gewandte Ende der Röhre mit einer Platte verschlossen wurde. Der Versuch wurde im Genfersee zwischen den beiden Städten Thonon und Rolle angestellt, wo der See 14000 Meter breit, ziemlich abschüssig tief ist, ohne Erhebungen auf dem Grund, und eine mittlere Tiefe von 140 Meter hat. Die Temperatur war an dem einen Orte + 7°, 9, und an dem anderen + 8°, 2. Die Entfernung zwischen der Glocke und der zum Auffangen des Tones bestimmten Röhre betrug 13487 Meter, und bei jedem Schlag mit dem Hammer wurde in demselben Augenblick ½ Pfund Pulver abgebrannt, wovon zwar nicht die Flamme, aber doch der Blitz an den anderen Punkten gesehen werden konnte, da nämlich wegen der Rundung der Erde die Bote sich gänzlich aus dem Gesicht verloren. In einigen und 40 Versuchen variirte die Schnelligkeit des Schalles zwischen 9″, 25 und 9″, 5. Sie nahmen, als die wahre Schnelligkeit, 9″, 4 an. Daraus folgt dann, daſs die Schnelligkeit des Schalles im Wasser bei + 8°, 1 Temperatur 1435 Meter auf eine Secunde beträgt. Da seine Schnelligkeit in der Luft bei + 10° und bei völliger Windstille 337,2 ist, so findet man, daſs seine Schnelligkeit im Wasser fast genau 4½ Mal gröſser ist. Als die Schnelligkeit aus Datis berechnet wurde, deren Bestimmung den Hauptgegenstand ihrer Untersuchung ausmachten, nämlich die Zusammendrückbarkeit des Wassers und der Umstand, daſs die Schallwellen darin nicht, wie in der Luft, Wärme entwickeln, so gab die Rechnung 1428 Meter, eine Uebereinstimmung,

die wohl bei einem Gegenstande von dieser Beschaffenheit vollständig genannt werden kann. — Sie bemerken übrigens, dafs der Schall, wenn er vom Wasser fortgepflanzt wird, von dem in der Luft hervorgebrachten ganz verschieden ist. In der Nähe kann man wohl in der Luft etwas von dem summenden Ton hören, welchen eine Glocke gewöhnlich nach dem Schlage gibt, wenn sie sich in der Luft befindet, aber im Wasser ist dieser Nachklang bedeutend vermindert, und wenn man in der Entfernung den Ton einer Glocke in der Luft hört, so wird fast nur der Nachklang gehört; im Wasser dagegen pflanzt sich nur der Schlag ganz trocken fort, gleich wie wenn er auf einen nicht vibrirenden Körper gethan worden wäre, ohne dafs das Ohr etwas auffafste, was von der Entfernung einen Begriff gäbe. Zuletzt machen sie auf die grofse Analogie zwischen der Fortpflanzung des Schalles in Flüssigkeiten und den Erscheinungen beim Lichte aufmerksam.

Theorie der tönenden Vibrationen.

Poisson *) hat bekannt gemacht, dafs er mit einer Arbeit über die mathematische Theorie der Schwingungen tönender Körper, d. h. der Gesetze für Gleichgewicht und Bewegung elastischer Körper, beschäftigt sei. Er zeigt dabei, dafs die Kräfte, welche in einem elastischen Körper wirken, dessen kleinste Theilchen etwas weniges aus dem Gleichgewichtszustand gebracht sind, nicht durch Integrale dargestellt werden können, wie es Lagrange in seiner Mécanique analitique versuchte. Die gegenseitige Wirkung von zwei Portionen eines Körpers wird auf jedem Punkt ihrer Trennungsoberfläche unmittelbar durch eine

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 86.

vierfache Summe ausgedrückt; Poisson reducirt diese zu einer einfachen oder zu einer mit einer einzigen Variabeln aus. Diese Summe ist in dem natürlichen Zustande der Körper Null, und würde es, nach Poisson, auch nach der Verrückung der Theile sein, wenn sie in ein Integral verwandelt würde, woraus er den Schluſs zieht, daſs sie zu solchen Summen gehöre, welche nicht diese Veränderung erleiden können, obgleich die Variable, der sie entspricht, mit äuſserst kleinen Differenzen zunimmt. Der Hauptzweck von Poisson's Arbeit sind inzwischen die Schwingungen tönender Stäbe und Scheiben, und enthält sowohl Gleichungen, welche allen Punkten darauf gemeinschaftlich sind, als auch solche, welche nur ihren Grenzpunkten angehören. Eine Menge von Versuchen sind schon in dieser Materie von Chladni und Savart gemacht. Die Vergleichung zwischen diesen und dem Resultat des Calculs zeigt die Richtigkeit des letzteren auf eine befriedigende Art, wie Folgendes zum Theil darthut. Eine und dieselbe elastische Stange kann auf 4 verschiedene Arten tönen. Sie gibt 1) Längen-Schwingungen, wenn sie der Länge nach zusammengedrückt oder ausgestreckt wird; 2) Normal-Schwingungen, wenn sie perpendicular gegen die Längendimension zusammengedrückt oder ausgedehnt wird; 3) gewundene Schwingungen, die durch Umdrehen um die Axe entstehen, und 4) transversale Vibrationen, die durch Biegen entstehen. Diese vier tönenden Vibrationen beruhen auf derselben Rigidität der Materie, und müssen also unter einander im Zusammenhang stehen, so daſs wenn der Ton von einer derselben bekannt ist, jeder von einer der 3 andern davon abgeleitet

muſs werden können. Dieses Problem ist von Poisson gelöst worden.

Die Gesetze für die Längen-Schwingungen sind dieselben, wie für die Luft in den Flöten, wenigstens wenn man den Einfluſs von der Dicke der Stange unberücksichtigt läſst. Die Normal-Schwingungen sind sehr verwickelt und begleiten immer die vorhergehenden, und von jenen rührt die Menge der auf der Dicke beruhenden Knoten her, deren Existenz von Savart erwiesen wurde. Hinsichtlich der gewundenen Schwingungen, so hat Chladni gefunden, daſs eine, mit dem einen Ende unbeweglich befestigte und mit dem anderen freie Stange durch diese denselben Ton gibt, den sie durch Transversal-Schwingungen geben würde, wenn sie $1\frac{1}{2}$ Mal länger wäre. Poisson hat gezeigt, daſs der durch Umdrehen entstehende Ton sich zu dem durch Biegen entstehenden verhalten muſs wie $\sqrt{10}$ zu 2, was nicht um $\frac{1}{20}$ von Chladni's Resultat abweicht; ein Unterschied, der sehr wohl unberücksichtigt gelassen werden kann, wenn man sich erinnert, daſs sich Chladni damit begnügte, das Verhältniſs nur in runder Zahl zu bestimmen. Das Verhältniſs der transversalen zu den Längen-Schwingungen beruht auf der Form der Stange. Poisson hat dasselbe für cylindrische und parallelepipedische Stangen bestimmt, und sein Resultat stimmt sehr nahe mit dem von Savart durch directe, zur Prüfung von Poisson's Formel angestellte Versuche überein. — Poisson bemerkt dabei, daſs der Umstand, daſs man mit groſser Genauigkeit die durch elastische Stangen hervorgebrachten Töne bestimmen kann, ein Mittel zur Bestimmung der Rigidität verschiedener Materien und ihres Widerstandes beim Biegen und Aus-

strecken abgebe. Wir werden weiter unten sehen, dafs diefs wirklich von Lagerhjelm in Ausführung gebracht worden ist.

Fortgesetzte Versuche über den Schall, von Savart.

Savart *) hat verschiedene Versuche beschrieben, welche die Ausmittelung einer Art von secundären Schwingungen bei tönenden Körpern zum Endzweck hatten. Es ist nämlich eine bekannte Sache, dafs tönende Körper mehreren Arten von Theilungen unterworfen sein können, die sich über oder neben einander legen, und die bei uns eine deutliche, aber gleichzeitige Wahrnehmung einer gröfseren oder geringeren Anzahl ungleicher Töne hervorbringen können. Aus einem solchen Grunde hört man, neben dem Grundton, mehrere, mit demselben coexistirende scharfe Töne, wenn eine Luftsäule, eine Saite, eine Membran oder eine Glasglocke tönt. In vielen Fällen kann man diefs auch auf andere Weise, als durch das Gehör, darthun, in anderen ist das Gehör die einzige Art, diefs zu entdecken; letzteres ist z. B. mit der Glocke bei einer Harmonica der Fall, ersteres dagegen mit einer Saite, bei welcher man deutlich sieht, wenn man das Auge in die Verlängerung der Axe einer längeren Saite in tönendem Zustand richtet, dafs sie sich in 2 oder 3 vibrirende Theile theilt, indem sie sich zugleich in ihrer ganzen Länge biegt, um den tiefsten Ton, dessen sie fähig ist, zu geben. Diese gleichzeitigen Subdivisionen scheinen in allen Körpern mit der gröfsten Leichtigkeit zu entstehen; es ist aber immer eine unter denselben, welche mit den Hauptschwingungen in näherem Zusammenhang als die übrigen steht, und die deutlich

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 187.

genug ist, um durch eine mit derjenigen analoge Methode dargethan werden zu können, die man zur Erkennung der ungleichen Biegungen anwendet, welche feste Körper im tönenden Zustand erleiden. Wird daher eine dünne Scheibe von einer elastischen tönenden Substanz mit einem Gemenge von Sand und einem noch feinern Pulver bedeckt, und dann in tönende Schwingung versetzt, so zeigen die von den Sandkörnern gebildeten Figuren die Hauptschwingungsart an, während das feinere Pulver eine andere, mehr verwickelte darstellt, welche indessen mit der ersteren in einem solchen Zusammenhang steht, daſs, wenn diese gegeben ist, letztere daraus vorausgesehen werden kann. Daraus folgt, daſs ein tönender Körper nicht allein der Sitz einer Menge von sich über einander legenden Biegungen ist, sondern daſs auch, unter diesen Biegungsarten, es immer zwei sind, welche sich vorzugsweise vor den anderen ausdrücken. Der Gegenstand von Savart's Versuchen ist die Darlegung dieser Thatsache gewesen; er untersuchte 1) die secundären Vibrationsarten bei kreisförmigen Scheiben, und 2) bei rectangulären Scheiben, bei Membranen, Stäben und Ringen; was aber das Specielle hiervon betrifft, so muſs ich auf die Abhandlung selbst verweisen.

Rotation tönender Vibrationen.

Dasselbe muſs ich auch hinsichtlich der Versuche thun, welche Savart anstellte, um eine rotatorische Bewegung darzuthun, welche in den vibrirenden Theilen (d. h. eine Rotation der Vibrationen) mehrerer Körper entstehen *). Man sieht dieſs auf einer runden Scheibe, die in dem

*) A. a. O. XXXVI. 257.

Mittelpunkt befestigt, mit Sand bestreut und mit einem Violinbogen, den man allmählig um die Peripherie herumführt, gestrichen wird. Dieselbe rotatorische Bewegung der vibrirenden Stellen entsteht von selbst durch einen raschen und starken Bogenstrich, wodurch die Scheibe noch nachzutönen fortfährt.

Der Ton in Pfeifen.

Auch muſs ich mich begnügen, bloſs hinzuweisen auf W. Weber's Abhandlung *) über die Gesetze für den Ton in den Pfeifen, d. h. für solche tönende Instrumente, in denen der Ton durch das Zittern einer beweglichen Zunge gegen eine unbewegliche entsteht, wie z. B. in den Kinder-Trompeten.

Mikrophon von Wheatstone.

Wheatstone hat ein Instrument beschrieben, womit schwache Töne von festen Körpern hörbarer gemacht werden, welches er Mikrophon nennt. Es besteht aus einem von Messing verfertigten Becken, welches zum Ohre paſst und um das äuſsere Ohr gesetzt werden kann, so daſs es gegen die harten Theile des Kopfes zu ruhen kommt. Mitten auf diesem Becken ist ein dicker, etwas langer Metalldrath befestigt, mit dessen freiem Ende der tönende Körper berührt wird, während man das freie Ohr mit der Hand zuhält. Hat man auf jedem Ohr ein solches Becken, so kann man die Dräthe biegen und ihre freien Enden vorn vereinigen, wodurch man um so stärker hört. Auf diese Weise entdeckt man Töne bei

*) Leges oscillationis oriundae, si duo corpora, diversa celeritate oscillantia, ita conjunguntur, ut oscillare non possunt, nisi simul et synchronice, exemplo illustratae tuborum linguatorum. Aut. W. Weber. Lips. 1827. Chladni hat daraus in Kastner's Archiv X. 443. einen Auszug gegeben.

festen Körpern und Flüssigkeiten, die so schwach sein können, dafs man sie auf keine andere Weise hört; aber tönende Vibrationen in der Luft werden dadurch nicht verstärkt fortgepflanzt. Dieses Instrument kann vielleicht in der Heilkunde von grofser Anwendbarkeit werden, wo es oft von grofser Wichtigkeit ist, die schwächsten Töne aus den inneren Theilen des Körpers vernehmen zu können.

Kaleidophon.

Noch ein anderes Instrument hat Wheatstone unter dem Namen Kaleidophon beschrieben *), womit man eine Art schöner Klangfiguren, verschieden von den gewöhnlichen, hervorbringen kann. Bekanntlich sieht man, wenn man ein glühendes Stückchen Kohle in einem Kreise schnell herum bewegt, den Weg des glühenden Punktes als einen zusammenhängenden feurigen Streifen. Man stelle sich nun vor, dafs ein Metallstab mit dem einen Ende befestigt und an dem anderen freien eine glühende Kohle befestigt sei, so wird das glühende Ende, wenn der Stab in tönende Schwingung versetzt wird, eine feurige Figur von einer gewissen Regelmäfsigkeit bilden, die sich, je nach der verschiedenen Art, durch welche der Stab in Schwingung versetzt wird, unendlich mannigfaltig verändern kann, ähnlich wie bei den Figuren in Brewster's bekanntem Kaleidoscop. Diefs ist das Princip, welches dem Kaleidophon zu Grunde liegt. Dieses Instrument besteht aus einem kreisrunden Brett von 9 Zoll Durchmesser, worauf, in gleichen Abständen von einander und von dem Umkreise, 3 un-

---

*) The quaterly Journal of Science etc. I. 344. und Poggendorff's Annalen X. 470.

gefähr einen Fuſs lange Stahlstäbe senkrecht befestigt sind. In der Mitte steht noch ein vierter Stab, welcher in seiner halben Länge rechtwinklig gebogen ist. An dem Ende zweier der Stäbe sind kleine Platten befestigt, die zur Aufnahme verschiedenartig gefärbter, unten foliirter Glasknöpfchen dienen, und auf dem dritten und vierten Stabe sitzt eine nur foliirte, ungefärbte Kugel. Versetzt man nun im Sonnenschein oder bei dem Lichte einer Lampe (mit nur einer Flamme) durch kleine Stöſse, durch Streichen mit dem Bogen u. dergl. einen oder mehrere von diesen Stäben in zusammengesetzte, tönende Schwingungen, so werden von dem von den Knöpfchen abgespiegelten Bilde der Flamme symmetrische Figuren beschrieben, die unendlich mannigfaltig sein können. Der gebogene Stab gibt complicirtere Figuren, weil diese hier aus der ungleichen Richtung in der Bewegung des perpendiculären und horizontalen Theiles zusammengesetzt sind.

Thermoharmonica.

Für diejenigen, welche sich mit Arbeiten vor der Glasbläserlampe beschäftigen, ist es eine nicht ungewöhnliche Erscheinung, daſs eine Glasröhre beim Erwärmen oder Abkühlen in tönende Vibration kommt, nicht unähnlich dem Tone einer Glasharmonica. Marx hat die zur Hervorbringung dieses Tones bedingenden Umstände näher untersucht und es möglich gefunden, diese Ton-Erregung zu musikalischem Endzweck anzuwenden. Er kündigt deshalb vor der Hand eine Thermoharmonica an *).

Licht. Seine Dispersion.

Rudberg **) hat ein interessantes Verhält-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik, von Schweigger und Schweigger-Seidel. I. 132.

**) Poggendorff's Annalen IX. 483.

nifs hinsichtlich der Dispersion des Lichts bekannt gemacht. Von dem Satz ausgehend, dafs man, um die Dispersion des Lichtes nach den Ansichten der Undulations-Theorie erklären zu können, annehmen müsse, dafs beim Uebergang des Lichts aus der Luft in ein stärker brechendes Medium die Länge der Undulationen um so mehr abnimmt, je kürzer sie vorher waren, fand er, dafs zwischen den Undulationslängen einer gewissen Art von Strahlen in der Luft und denen, ihnen in einem andern Medium entsprechenden, folgendes Verhältnifs statt findet, nämlich $L = a \times l^m$, worin l die Undulationslänge in der Luft und L die in einem andern Medium bedeutet, und a und m zwei Zahlen sind, die sich nur mit der Natur des Mediums verändern. Vergleichungen zwischen den von Frauenhofer gemachten Beobachtungen und der aus dieser Formel abgeleiteten Rechnung bestätigen die Richtigkeit davon. Wir erwarten durch Rudberg's Arbeiten über diese Materie fernere und ausführlicher dargelegte Resultate.

Microscop von Diamant.

Eine für den Gebrauch der Vergröfserungsgläser aller Wahrscheinlichkeit nach sehr wichtige Entdeckung ist durch eine geglückte Anwendung von Diamanten, sowohl zu Microscopen mit einer Linse, als auch zu Objectivgläsern in zusammengesetzten, gemacht worden. Diese Idee ist zuerst von Goring, der sich viel mit Verbesserung und Vervollkommnung von Reflections-Microscopen beschäftigte, aufgestellt und, gegen alle Vermuthung, von Pritchard, Verfertiger optischer Instrumente in London, glücklich ausgeführt worden *). Er

*) The quaterly Journal I. 221. und II. 21.

verfertigte von einem ziemlich guten Diamanten eine biconvexe Linse von gleicher Convexität auf beiden Seiten und $\frac{1}{25}$ Zoll Focus. Die mit dieser Linse angestellten Versuche haben gezeigt, daſs sie sich in dem Vermögen zu vergröſsern zu einer gleichbeschaffenen Linse aus Glas wie 8:3 verhält. Wird eine Diamantlinse in derselben Form geschliffen, welche eine Glaslinse von $\frac{1}{35}$ Zoll Focus gibt, so bekommt die Diamantlinse nur $\frac{1}{200}$ Zoll Focus, und nach einer Berechnung von Francis ist die sphärische Aberration von einem planconvexen Diamant, dessen convexe Seite parallelen Strahlen ausgesetzt ist, 0,949 seiner Dicke, während sie für Glas 1,166 ist. Dieser Unterschied wäre bedeutend, auch wenn Linsen von Diamant und Glas, mit demselben Focus und Diameter, dieselbe Dicke hätten; aber er wird zum Vortheil für die Diamantlinsen bedeutend gröſser, weil die groſse Refraction des Diamanten, mit einer unbedeutenden Convexität und damit entsprechender Dünne der Masse, einen kurzen Focus gibt, so daſs die Aberration beim Diamanten nicht mehr als ungefähr $\frac{1}{20}$ von der des Glases wird. Die chromatische Aberration (Farbenbrechung) des Diamanten ist wenig gröſser als die von einem Wassertropfen von gleichem Radius, so daſs sie fast gar nicht bemerkbar ist, wenn man eine Diamantlinse als einfaches Microscop gebraucht, welches auſserdem zu einem auſserordentlichen Vergröſserungsvermögen gebracht werden kann. Pritchard macht auf die Nothwendigkeit aufmerksam, den Diamanten, bevor er die Linsenform bekommt, auf entgegengesetzten Seiten plan zu schleifen, um sich zu überzeugen, daſs er nicht doppelte Bilder gibt. Er gibt an,

Diamanten gefunden zu haben, welche zwei und bisweilen drei Bilder geben.

Nordlicht. Von Nordlichtern sind wieder einige interessante Beobachtungen gemacht worden. v. Wrangel, welcher in den Jahren 1821, 22 und 23 eine Reise nach dem Eismeer machte, beobachtete während dieser Zeit viele Nordlichter und hat die Berichte darüber mitgetheilt *). Im Allgemeinen stimmen sie mit älteren Beobachtungen überein. Wrangel konnte keinen Laut beim Nordlicht bemerken; als es aber am stärksten war und schnell abwechselte, glaubte man ein schwaches Blasen, wie in eine Flamme zu hören. Auch schienen ihm starke Nordlichter ganz in der Nähe und unter der gewöhnlichen Höhe der Wolken zu sein, und wenn zuweilen eine Sternschnuppe ihren Weg durch die Nordlichtmasse nahm, entstanden, von dem Durchgangspunkte an, Lichtsäulen, die ihre Richtung seitwärts nahmen und dem Winde zu folgen schienen, und nach ihrem Verschwinden durch andere ersetzt wurden. Capitain Parry **) beobachtete auf seiner dritten Reise in die Polargegenden von Amerika, während eines sehr starken Nordlichts um Mitternacht den 1. Jan. 1825, als er mit mehreren seiner Offiziere mit Aufmerksamkeit das Phänomen betrachtete, daſs sich eine glänzende Lichtsäule von der allgemeinen Lichtmasse losriſs und in einiger Entfernung von ihnen zur Erde niederzufallen schien. Bei den vielen von Parry beobachteten Nordlichtern konnte niemals ein dem Nordlichte eigenthümlicher Laut bemerkt werden.

---

*) Poggendorff's Annalen IX. 155.

**) A. a. O. p. 160.

Eine Hypothese über die Ursache des Nordlichts, die gleichwohl keine grofse Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, ist von Graham aufgestellt worden *). Er stellt sich vor, dafs an der äufsersten Grenze der Atmosphäre die Temperatur so niedrig sei, dafs die Luft in einem Zustande von äufserster Dünnheit ihre Gasform verliere und sich zu einem Dunst condensire, der leuchtend werde, gleichwie man diefs bei der Sublimation von Benzoësäure beobachtet habe. Diese Vermuthung wird schon von der einen Beobachtung widerlegt, dafs das Nordlicht ganz oft in nichts anderem besteht, als in, der Erde sehr nahen, phosphorescirenden Wolken (vgl. Jahresb. 1825. p. 35.).

Die electrischen Kräfte. Eigenschaften der Leiter, nachdem sie eine el. Säule entladen haben.

Schon Mehrere, welche sich mit Versuchen über die Wirkungen der electrischen Säule beschäftigten, haben gefunden, dafs Dräthe von demselben Metall, durch welche man die entgegengesetzten Electricitäten in eine Flüssigkeit leitete, nachher noch einige Zeit lang einen electrischen Zustand behielten und Zuckungen bei präparirten Fröschen erregen konnten; allein näher war diese Erscheinung noch nicht erforscht worden, bis sie neuerlich wieder von de la Rive d. J. beobachtet und zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden ist **). Er fand, dafs wenn eine Auflösung eines Salzes durch zwei Platindräthe zersetzt wurde, und diese nach einiger Zeit herausgenommen und, nach Verbindung derselben mit den Enden eines electromagnetischen Multiplicators, in eine Flüssigkeit getaucht wurden, die Magnetnadel abwich und dabei anzeigte, dafs der

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 109.

**) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 34.

Drath, der mit dem + Pol in Verbindung stand, negativ electrisch war, gegen den, welcher vom — Pol leitete. Er fand, daſs diese Erscheinung ganz constant ist, aber daſs sie beruht *a*) auf der Zeit der Wirksamkeit der Säule; schon nach wenigen Minuten ist sie bemerkbar, und nach ½ Stunde hat sie für den Intensitätgrad der Säule ihr Maximum erreicht. Je länger die Dräthe Ableiter der Säule waren, um so längere Zeit behalten sie diese Eigenschaft nachher bei, so daſs sie noch nach Verlauf von mehreren Tagen bemerklich ist, und um so länger vermögen sie einen electrischen Strom zu unterhalten, wenn sie in eine leitende Flüssigkeit gesenkt und mit den Enden des Multiplicators vereinigt werden. *b*) Wenn die Dräthe dick und in die Flüssigkeit tief eingesenkt sind, wird jene Eigenschaft bemerklicher, als im entgegengesetzten Fall, und *c*) je leitender und je leichter zersetzbar die Flüssigkeit ist, um so stärker findet sie statt. — Nicht allein der in die Flüssigkeit getaucht gewesene Theil des Drathes, sondern auch der auſserhalb befindliche besitzt dieses Vermögen, obgleich dieſs vom freien Ende des Drathes bis zu dem an dem Pole der Säule befestigten beständig abnimmt, was man leicht findet, wenn man immer gröſsere und gröſsere Stücke vom freien Ende abschneidet und das noch übrige untersucht. Man braucht zu diesen Erscheinungen nicht die beiden Poldräthe anzuwenden, man kann nur einen einzigen nehmen und als zweiten Leiter einen gewöhnlichen Platindrath anwenden; die Erscheinung wird dabei schwächer, aber der Drath vom + Pol wird immer negativ und der vom — Pol positiv gegen den indifferenten Platindrath. Diese Eigenschaften

ten erlangen die Dräthe nicht, wenn man die Säule durch unmittelbare Vereinigung der ersteren entladet, oder wenn man diese in Quecksilber taucht, sondern es ist hierzu die Mitwirkung einer Flüssigkeit zwischen ihnen unumgänglich nothwendig. Sie verlieren nachher diese Eigenschaft nicht durch Waschen, durch Reiben auf Leitern oder durch gegenseitige Berührung, sondern nur durch Ruhe, oder am schnellsten durch Einsenkung in eine leitende Flüssigkeit und Vereinigung der aufserhalb derselben befindlichen Enden, wobei eine electrische Entladung entsteht, welche die Electricitäten bald ins Gleichgewicht setzt.

Wenn man von den Polen einer electrischen Säule die Dräthe in zwei, mit Salpetersäure oder Salmiakwasser gefüllte Gläser, leitet, und diese Flüssigkeiten durch einen Platindrath verbindet, welcher die Säule eine Zeit lang zu entladen fortfährt, so befindet sich dieser Drath nach dem Herausnehmen in einer Art von polarischem Zustand, und das eine Ende desselben ist nun positiv, und das andere negativ electrisch; und dieser Zustand hört nicht dadurch auf, dafs man die entgegengesetzten Enden mit einander in Berührung bringt, sondern nur dadurch, dafs man sie in eine und dieselbe Flüssigkeit senkt, wodurch das Gleichgewicht bald hergestellt wird. Wird ein solcher Drath entzweigeschnitten, so bekommen die neuen Enden entgegengesetzte Electricität gegen die zuvor electrischen, jedoch in sehr bedeutend geringerem Grad, als die während der Entladung der Säule in die Flüssigkeit getaucht gewesenen Enden. Die Flüssigkeiten werden durch Entladung der Säule in keinen solchen electrischen Zustand versetzt, und es ist für diese Erscheinun-

gen gleichgültig, ob die electrischen Dräthe in eine Flüssigkeit getaucht werden, welche der Wirkung der Säule ausgesetzt war oder nicht. De la Rive nennt diesen Zustand electrodynamisch, und vergleicht ihn mit dem magnetisch-polarischen Zustand eines Magnetstabes. Offenbar muſs er auf einer gleichen inneren Vertheilung der entgegengesetzten Kräfte, d. h. auf einem durch die Säule erregten, polarischen Zustand in den kleinsten Theilchen des Körpers beruhen; aber aus unseren jetzigen Kenntnissen von dem Verhalten der Electricität können wir das Fortdauern dieses Zustandes, nach aufgehobener Gemeinschaft mit der Säule, nicht erklären, und um so weniger, da der so electrische Leiter nicht die mindesten Zeichen von freier Electricität mit den empfindlichsten Electrocospen zu erkennen gibt, und seine E. nicht von leitenden Körpern in's Gleichgewicht gesetzt werden. De la Rive nimmt an, daſs es in festen Leitern für die Electricität eine coërcitive Kraft gebe, welche für kürzere oder längere Zeit in denselben den von der Säule mitgetheilten electrischen Vertheilungszustand beibehalte.

Electrochemische Versuche von Nobili.

Unter dem Namen *einer neuen Klasse von electrochemischen Erscheinungen* hat Nobili *) die Zersetzungs-Erscheinungen beschrieben, welche statt finden, wenn die Auflösung sowohl organischer als unorganischer Körper durch eine sehr schwache electrische Säule (12 Zink- und Kupferpaare von 1 Zoll Durchmesser) so zersetzt wird, daſs der eine Leiter eine feine Spitze und der andere eine Scheibe ist. Hierbei bilden sich auf

*) Poggend. Annalen IX. 183. X. 392. Ann. de Chimie et de Ph. XXXIV. 280. u. 419.

der Scheibe concentrische Ringe, welche den der Spitze des anderen Leiters gegenüberstehenden Punkt zum Centrum haben. Diese Ringe bilden sich von der Substanz, welche, wenn der Leiter ein Drath gewesen wäre, sich darauf angesetzt haben würde, und zeigen sich nicht, wenn, nach dem gewöhnlichen Verhalten, sich nichts absetzen würde. Ist z. B. in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd die Scheibe der + Leiter, so erscheint nichts; ist sie aber der — Leiter, so setzt sich das Kupfer in contentrischen Ringen ab *). In essigsaurem Bleioxyd dagegen bilden sich diese Ringe auch, wenn die Scheibe + Leiter ist, weil sich dann braunes Superoxyd absetzt. In organischen Auflösungen bekommt man diese Ringe in weit gröſserem Verhältniſs, die Scheibe mag positiv oder negativ sein, weil sich in diesen der + Leiter häufiger mit Stoffen überkleidet, welche durch Einwirkung der Electricität unlöslich werden. Hinsichtlich des Electrochemischen selbst scheinen diese Phänomene nichts Neues darzubieten; die ringförmige Absetzung aber ist ein früher noch nicht beobachtetes Verhalten, dessen Natur von zweierlei Art ist, so viel man aus Nobili's Versuchen beurtheilen kann, die eigentlich nichts weiter als ein Experimentiren auf Gerathewohl sind. Die eine Art, welche hauptsächlich bei Absetzung von durchscheinenden Substanzen statt findet, und wobei sich irisirende Ringe bilden, ist nichts anderes als die gewöhnliche Erscheinung

*) Bei einem Versuche, den ich anstellte, um diese Erscheinungen kennen zu lernen, überkleidete sich eine negative Platinscheibe in einer Auflösung von Kupfervitriol und Kochsalz mit einem weiſsen, krystallinischen Oxydulsalz, ohne Zeichen von Reduction oder Ringen.

von farbigen Ringen, dadurch entstanden, dafs die abgesetzte Materie eine im Mittelpunkt dikkere Schicht bildet, die in ihrer Dicke gegen den Umkreis hin gleichförmig abnimmt. Das eigentlich Merkwürdige hierbei ist die ringförmig abwechselnde Absetzung von Stoffen, z. B. reducirten Metallen; allein auch diefs scheint durch das von de la Rive in den kurz vorher erwähnten Versuchen dargelegte Verhalten erklärt zu sein, in Folge dessen der Leiter in Zonen von entgegengesetzten Electricitäten getheilt wird, die in der Nähe des Polpunktes sich scharf ausdrücken und immer weniger deutlich werden, je weiter sie sich davan entfernen; daher sind diese Versuche, sofern sie diesen Umstand erweisen, von grofsem Interesse. Uebrigens haben wir schon längst noch andere Umstände gekannt, welche diese Abwechselung darlegten; wir finden z. B. bei den sogenannten Lichtenberg'schen Figuren, dafs wenn sich die positiv electrische Figur in Contouren ausdrückt, so wird die Figur inwendig um das entblöfste Glas von negativen gekantet, und umgekehrt; und baut man eine Säule mit Papier auf, welche in Rothkohlsaft gefärbt und mit Kochsalzauflösung befeuchtet ist, so findet man nachher, mitten in den allgemeinen Reactionen von Säure und von Alkali, dendritische Figuren, welche auf der einen Seite auswendig roth und inwendig grün, und auf der andern inwendig roth und auswendig grün sind. Auch in metallischen Leitern, die durch Frictionselectricität electrisch gemacht sind, ist dieser Zustand von Zonen schon längst von mehreren Physikern erwiesen worden.

Chemische Wirkung von sehr schwachen electr. Einflüssen.

Die Kräfte, welche in unseren Laboratorien die gewöhnlichen und am besten gekannten Er-

scheinungen hervorbringen, wirken gewöhnlich so heftig und tumultuarisch, dafs dadurch nur solche Producte entstehen, die durch die stärksten Affinitäten bestehen, und es glückt uns daher selten, solche Verbindungen zu bewirken, welche sich durch schwache und lange fortgesetzte Prozesse sowohl in der unorganischen, als auch organischen Natur gebildet haben. Becquerel hat es versucht, äufserst schwache electrische Einflüsse zur Hervorbringung chemischer Erscheinungen anzuwenden, und es ist ihm dadurch geglückt, Verbindungen hervorzubringen, die man auf directem Wege nicht erhält *). Er nahm zwei Kupferdräthe, löthete den einen an einen Platindrath, bog diesen zu einem sehr kleinen Oehr, und den zweiten Kupferdrath zu einem gröfseren Oehr, z. B. von 3 Millimeter Durchmesser, legte diese beiden Oehre so zusammen, dafs das von Platin in dem kupfernen lag, und erhitzte nun das Oehr von Platin in der Spitze einer Spirituslampe bis zum Glühen, während das kupferne, von der Flamme entferntere Oehr weniger heifs wurde; hierdurch entstand nun eine electrische Vertheilung, welche nicht allein durch den Multiplicator angezeigt wird, wenn man seine Enden mit den freien Kupferdrathenden verbindet, sondern welche auch chemische Zersetzungen bewirken kann. Die electrischen Erscheinungen werden noch stärker, wenn man vor dem Versuch das Kupferöhr in geschmolzenen Schwefel taucht, den man dann verbrennen läfst **). Taucht man nun die freien Kupfer-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 152.

**) Becquerel fügt noch als einen Beweis von der Wirksamkeit dieses Handgriffs hinzu, dafs wenn man den einen

enden von diesem Apparat in eine Auflösung von Kupfervitriol, und fährt mit dem Erhitzen eine Weile fort, so findet man, daſs auf dem einen Ende Kupfer reducirt, und das andere angefressen wird. Der Versuch glückt eben so gut mit Dräthen von Zinn, Blei, Zink und Silber, wenn man sie in Auflösungen von demselben Metall, woraus die Dräthe bestehen, taucht; er gelingt aber nicht mit Dräthen von Platin in einer Platinauflösung, und nicht mit Silberdrath in Kupferauflösung. Es setzt sich auf dem — Drath kein Kupfer ab, obgleich der + Drath angefressen scheint. Dagegen wird Silber auf Platindräthen in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd reducirt. Daſs die Reduction leichter durch ein Metall in der Auflösung von demselben Metall bewirkt wird, leitet Becquerel von Molecular-Attraction oder Cohäsion ab, welche zwischen gleichartigen Partikeln stärker, als zwischen ungleichartigen wirken müsse. Bei einigen von diesen Versuchen glaubte er zu finden, daſs der eine Bestandtheil leichter als der andere zu dem entgegengesetzten Pol wanderte. Dieſs kann nicht richtig sein, denn die chemische und die electrische Vertheilung müssen sich gleichförmig folgen, sie können aber dadurch ungleichförmig scheinen, daſs Verbindungen entstehen, die nicht in Anschlag gebracht werden, oder dadurch, daſs Schichten von ungleichartigen Bestandtheilen abwechseln; hat man z. B. in der Flüssigkeit schwefelsaures Kupfer und Kochsalz, so zeigt sich, wenn

---

Enddrath eines Multiplicators in Schwefel taucht, und die anhängende Menge daran entzündet, die Magnetnadel jedesmal deviirt, wenn man mit dem andern Ende das berührt, auf welchem der Schwefel brennt.

der negative Leiter darin steht, das Kupfer sogleich, es dauert aber lange, ehe die Schwefelsäure zu dem positiven Pol kommt, wo jedoch, aus demselben Grund, sogleich Salzsäure erscheint.

Im weiteren Verfolge dieser Versuche *) wandte er ein Metall und zwei Flüssigkeiten an. In eine U förmig gestaltete Röhre, von ein bis zwei Millimeter innerem Durchmesser, schob er auf den Boden eine Masse von Asbest, die so grofs war, dafs eine in den einen Schenkel gegossene Flüssigkeit nicht frei in den andern fliefsen konnte; in den einen Schenkel gofs er nun eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, gemengt mit etwas drittel schwefelsaurem Kupferoxyd, um die Entwickelung von freier Säure zu verhindern, und in den anderen Schenkel eine Kochsalzauflösung. Ein Kupferstreifen wurde so gebogen, dafs seine beiden Enden in diese Flüssigkeiten eintauchten. Derselbe überkleidete sich in der Kupferauflösung bald mit reducirtem Kupfer, und in dem Kochsalz schossen auf dem anderen Ende kleine farblose, octaëdrische Krystalle von einem, bis jetzt unbekannt gewesenen, Doppelsalz von Kupferchlorür und Chornatrium an, welches in der Luft, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren, grün wurde und sich in Wasser zersetzte. Mehrere ähnliche Doppelsalze entstanden auf eine analoge Weise mit anderen Chlormetallen und Chlornatrium und Chlorammonium, so wie von Jodmetallen mit Jodkalium und Jodnatrium, die früher theils unbekannt, theils schon bekannt waren. Die Wirkung der Electricität besteht hierbei hauptsächlich in der Bildung des Haloïdsalzes mit den Metallen des

*) A. a. O. XXXV. 130.

Leiters, welches sich in einer gesättigten Auflösung des alkalischen Haloïdsalzes in dem Bildungsaugenblick mit dem letzteren zu einem Doppelsalz verbindet.

Becquerel hat noch mehrere andere interessante, aber hinsichtlich der Erklärung verwickelte Thatsachen hinzugefügt. Hat man z. B. drei cylindrische Gläser mit einer Auflösung von Salmiak gefüllt, und legt in das erste gewöhnliches Bleioxyd, in das zweite Mennige, und in das dritte braunes Superoxyd, und bringt nun in jedes eine Bleischeibe, so wird in dem Glase mit dem Oxyd auf der Scheibe allmählig Blei reducirt, in dem Glase mit der Mennige geschieht keine Veränderung, und in dem Glase mit dem Superoxyd bildet sich auf der Bleischeibe ein Doppelsalz von Chlorammonium und Chlorblei. Analoge Erscheinungen zeigten sich bei Anwendung von Kochsalz, statt des Salmiaks. Offenbar mufs das Blei im ersten Glase gegen die Flüssigkeit negativ sein, weil Blei reducirt wird, und in dem letzten positiv, weil eine Chlorverbindung entsteht. Letzteres ist leicht einzusehen, weil ein Metall gegen sein Oxyd positiv sein mufs; weshalb aber bei dem basischen Oxyd das Verhältnifs umgekehrt erscheint, ist nicht so leicht zu erklären *). Aehnliche Resultate, wie mit dem Bleisuperoxyd, wurden bei Anwendung von Kupfer und dessen Oxyd

*) Diese Anomalien, die gewifs nichts anders sind, wenn sich die Sache wirklich so verhält, verdienen alle Aufmerksamkeit. Bei dem hier angeführten Beispiel ist es wahrscheinlich, dafs die, in Beziehung auf die Flüssigkeit, basischen Eigenschaften des Bleioxyds, indem dieses erstere zerlegt, das Oxyd positiv, und das Metall negativ gemacht haben.

erhalten. Wurde statt des Oxyds Kohlenpulver und eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd genommen, so bildete sich, bei Ausschlufs der Luft, nach Verlauf von einigen Wochen, krystallisirtes Kupferoxydul auf dem Kupfer.

Electrischer Zustand des Turmalins.

Becquerel hat ferner den electrischen Zustand des Turmalins untersucht, um auszumitteln, ob die Wirkungen der Electricität in chemischer Hinsicht von einer Polarität der Atome, wie die beim Turmalin, erklärt werden können *). Wie es scheint, so war er mit dem unbekannt, was Bergman schon fast vor 50 Jahren in diesem Gegenstand that, und zu dem, was schon dieser fand, hat er nichts Wesentliches hinzugefügt. Er schliefst aus seinen Versuchen, dafs sich eine electrochemische Theorie nicht auf die Ansicht gründen lasse, dafs die Atome wie kleine Turmaline zu betrachten seien, und mit diesem Steine gleiche Eigenschaften haben. — Es ist schwer einzusehen, was eine solche Idee veranlafst haben kann; wenn aber Becquerel dadurch erwiesen zu haben glaubt, dafs in den Atomen der Körper electrische Polarität nicht die Ursache der electrisch chemischen Wirkungen sei, so hat er aus dem Versuche gewifs mehr geschlossen, als er beweist. Welcher Unterschied z. B. zwischen der Polarität des Turmalins und der der electrischen Säule! und gleichwohl ist beides electrische Polarität.

Frictions-Electricität.

Becquerel **) hat ferner gezeigt, dafs die Wirkung des Reibens zur Erregung von Electricität im Ganzen dasselbe wie die von Pression ist,

*) Froriep's Notizen XIX. 321.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 265.

und dafs das Reiben wie ein oft erneuerter Druck betrachtet werden kann. Bekanntlich werden klarer Kalkspath, Topas und andere Mineralien durch Druck stark electrisch. Becquerel liefs durch ein Gewicht von 4 Kilogramm einen klaren Kalkspath mit einer Korkscheibe drücken, und fand, dafs, nach schneller Trennung derselben, die Electricitäts-Intensität des Kalkspaths durch 250 vorgestellt werden konnte, dafs aber diese Intensität nur 170 wurde, als er 2 Kilogramm wegnahm und den Kalkspath unter einem Druck von 2 Kilogr. liefs. Wurde er ursprünglich nur mit 2 Kilogr. gedrückt, so war die Intensität nur 120. Er hatte demnach im ersteren Fall, nach Aufhebung des halben Drucks, 50 mehr behalten, als von der anderen Hälfte gegeben werden konnte. Als er mehrere Male hinter einander 2 Kilogr. abnahm und auflegte, während beständig 2 Kilogr. liegen blieben, so brachte er es bald so weit, dafs der Kalkspath die electrische Intensität von 250 behielt, aber weiter ging sie nicht, wenn nicht ein stärkerer Druck angewandt wurde. Die Electricität, welche entsteht, wenn man die beiden Blätter einer Spielkarte von einander trennt, oder blättrig krystallisirte Mineralien, wie Glimmer, Gyps, spaltet, ist nichts anderes als Pressions-Electricität, wobei Cohäsion den Druck bewirkte, oder statt dessen wirkte.

Magnetische Kraft. Rotations-Magnetismus.

Zur Stütze der Ansicht, welche Babbage vom Rotations-Magnetismus gab, hat derselbe zu beweisen gesucht, dafs man mit der Electricität die Rotation nachmachen könne *). Er hing eine Messingnadel mit breiten, abgerundeten Enden an

*) Jahrbuch der Ch. u. Ph. I. 412.

einem Seidenfaden auf, und liefs darunter eine Glasscheibe langsam rotiren. Die Nadel blieb unbewegt. Dann electrisirte er dieselbe, und nun folgte sie der Scheibe, wenn diese langsam bewegt wurde, blieb aber stehen, wenn die Schnelligkeit der Scheibe vermehrt wurde. Dasselbe war mit einer aufgehängten geriebenen Siegellackstange der Fall. Diese und mehrere andere, von Babbage angeführte Erscheinungen, die ich keiner weiteren Anführung werth halte, scheinen nicht zu denen des Rotations-Magnetismus zu gehören, obgleich sie dem Anschein nach damit Aehnlichkeit haben.

Wirkung von rotirenden Eisenkugeln.

Die Erfahrung hat gelehrt, dafs zwei gleich grofse eiserne Kugeln, von denen die eine massiv, die andere hohl ist, gleich stark auf eine in ihrer Nähe aufgehängte Magnetnadel wirken. Auch ist diefs von der Theorie vorausgesetzt worden; aber Poisson hat in seiner Theorie für die magnetische Kraft in Bewegung (Jahresb. 1828. p. 63.) berechnet, dafs sich diefs für den Rotations-Magnetismus anders verhalten müsse, und Barlow hat die Richtigkeit dieser theoretischen Voraussetzung geprüft *). Er nahm zwei eiserne Kugeln, eine jede von 7,87 engl. Zoll Durchmesser, von denen die eine 68, und die andere, welche hohl war, nur 34 Pfund wog. Diese wurden in Rotation versetzt vermittelst einer verticalen Axe, in deren Verlängerung die Nadel über der Kugel aufgehängt wurde. Mit einer Schnelligkeit von 640 Umdrehungen in der Minute lenkte die massive Kugel die Magnetnadel um 28°,24, die hohle

*) Bulletin universel. Jun. 1827. Sciences mathem. p. 369.

aber nur um 15°,5 ab, also nahe in dem Verhältnifs zur Masse des Eisens in jeder Kugel.

Photomagnetische Phänomene.

Christie *) hat beobachtet, dafs eine Magnetnadel, die man im Sonnenschein schwingen läfst, eher zur Ruhe kommt, als im Schatten. Diefs ist zwar auch in gewissem Grade mit nicht magnetischen Nadeln von anderen Metallen der Fall, aber der Unterschied mit der Magnetnadel ist unvergleichlich überwiegend. Christie glaubt dadurch die magnetischen Wirkungen des ungefärbten Sonnenlichts für erwiesen. Nach Watt **) hat eine mit Wachs umgebene Magnetnadel einen Theil ihres Vermögens, der Polarität des Erdmagnetismus zu folgen, verloren, und läfst man sie, von einem etwa ein Pfund wiegenden Cylinder von Wachs umgeben, auf Wasser schwimmen, so wird sie deutlich von allen solchen Gegenständen angezogen, die eine Zeit lang dem unmittelbaren Einflufs des Sonnenlichts ausgesetzt, und dadurch erwärmt worden waren. Diese Attraction fand nicht statt, wenn sie bis zu demselben Grad durch Feuer erhitzt wurden. Diefs ist nicht das erste Mal, dafs electrische Anziehungen für magnetische gehalten worden sind.

Vertheilung der magnetischen Kraft in gewöhnlich. Magnetstäben.

Von Kupffer ***) ist eine Reihe von Versuchen über die Vertheilung des Magnetismus in gewöhnlichen Magnetstäben angestellt worden, welche zeigen, dafs der Indifferenzpunkt dem Pol immer näher liegt, in welchem die magnetische Intensität am gröfsten ist, dafs in einem vertical gestellten Magnetstab der Nordpol gröfsere Intensi-

*) Poggendorff's Annalen IX. 505.

**) Edinb. New Phil. Journal. April — Juni 1827. p. 173.

***) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 50.

tät hat, wenn er nach unten gewandt ist, und dafs man immer einen Magnetstab mit ungleicher Intensität in den Polen erhalten kann, wenn man ihn so magnetisirt, dafs er mit den Polen eines Magnets von dem einen Ende nach dem andern gestrichen wird, wodurch der Pol, welcher gegen den zum Streichen angewandten Magnetpol entgegengesetzte M hat, immer am stärksten wird. Er gibt folgende Methode an, um den Indifferenzpunkt leicht aufzufinden: Man zieht auf eine ebene Scheibe mehrere parallele Linien und, ungefähr in dieselbe Länge der Scheibe, eine mit jenen rechtwinklige Linie. Auf eine der parallelen Linien setzt man auf den Durchschneidungspunkt eine Magnetnadel, so dafs ihr Mittelpunkt genau mit diesem Punkt zusammenfällt, und dreht die Scheibe so, dafs die Richtung der Nadel vollkommen parallel wird mit der Parall-Linie, über welcher sie aufgehängt ist. Nun legt man einen Magnetstab parallel mit einer der übrigen Linien und rückt ihn so lange in ihrer Längenrichtung, bis die Magnetnadel ihren anfangs verlorenen Parallismus mit der unterliegenden Linie wiedererlangt hat. Es befindet sich dann der Indifferenzpunkt des Magnetstabes in der Ebene, welche mit dieser Linie rechtwinklig ist, und die dann auf dem Magnetstabe bemerkt werden kann. Um die ungleiche Stärke der Pole zu finden, wird der Magnetstab auf die Verlängerung der Linie gelegt, über welche die Nadel parallel aufgehängt ist, so dafs die magnetische Axe des Stabes mit dieser Linie zusammenfällt, worauf die Schwingungszeiten der Nadel, in bestimmter Entfernung von dem Magnetpole, genau bestimmt werden. Für das Uebrige verweise ich auf die Abhandlung selbst.

Magnetismus von glühendem Eisen.

Schon ältere Naturforscher hatten gefunden, daſs weiſsglühendes Eisen das Vermögen verloren habe, von der magnetischen Polarität der Erde afficirt zu werden. Bei einer hierüber von Barlow und Bonnycastle (Jahresb. 1824. p. 17.) angestellten Untersuchung fanden diese, daſs eine weiſsglühende, in verticaler Richtung gehaltene Eisenstange nicht auf die Magnetnadel wirkt, daſs sich aber diese Wirkung während des Erkaltens zu zeigen anfängt, und daſs, wenn die Stange bis zum dunklen Rothglühen (d. h. beim Tageslicht kaum sichtbaren Glühen) erkaltet ist, ihre durch den Erdmagnetismus erregte Polarität weit stärker, als bei kaltem Eisen ist, und sich auch für kurze Zeit nach dem Erkalten in der Stange stärker erhält, als sie vor dem Erhitzen war. Auſser dieser merkwürdigen Thatsache beobachteten sie noch eine andere anomale Erscheinung, die darin bestand, daſs das nach unten gewandte Ende der Stange, ehe es zum Nordpol würde, zuerst eine Zeit lang Südpol werde und allmählig durch 0 in Nordpol übergehe. Dieses an sich höchst unwahrscheinliche Verhalten ist von Seebeck *) entwickelt worden. Er bestätigte das allgemeine Resultat der Versuche der beiden englischen Naturforscher, fand aber, daſs die Anomalie ihren Grund in einer flüchtigen Untersuchung hatte. Wird eine Eisenstange bis zum Weiſsglühen erhitzt, dann in der Mitte mit einer eisernen Zange gefaſst, und in verticaler Stellung in einiger Entfernung einer Magnetnadel genähert, so verräth diese keine Zeichen von magnetischer Polarität; es entsteht jedoch gleich unterhalb der mit der Zange

*) Poggendorff's Annalen X. 47.

gefafsten Stelle ein Nordpol, und gleich oberhalb derselben ein Südpol, d. h. die Stelle der Stange, welche sich zuerst abkühlt, wird zuerst magnetisch; aber diesem Nordpol zunächst unter der Zange entspricht kein Südpol an dem Ende der Stange, wie aus der Angabe der beiden Engländer folgen sollte, sondern dieses ist ganz indifferent. Das polarische Stück verlängert sich allmählig, und die Pole gehen nach den Enden der Stange. Fafst man die weifsglühende Stange an dem einen Ende, so beginnt die Polarität daselbst, und wird dieses Ende nach oben gehalten, so geht der Nordpol allmählig über die ganze Stange entlang. Fafst man die Stange an beiden Enden mit kalten Zangen, so entstehen zwei Magnete, mitten durch ein indifferentes Stück getrennt, die allmählig zu einem einzigen zusammengehen. Diefs läfst sich leicht mit einem gewöhnlichen Magnetstab nachmachen, welcher in dem Indifferenzpunkt in der Flamme einer Glasbläserlampe bis zum Weifsglühen erhitzt wird, wodurch er sich sogleich in zwei Magnete theilt, welche an der Grenze des erhitzten Stücks deutliche Pole haben, die sich während des Erkaltens wieder zu einem einzigen Magnet vereinigen.

Ohne Glühen den Magnetismus aus Stahl wegzunehmen.

Bekanntlich kann man dem Stahl durch Glühen die Polarität benehmen, wenn man ihn in einer mit der Ebene des magnetischen Meridians rechtwinkligen Richtung erkalten läfst. Aber diese Methode, die Polarität wegzunehmen, ist nicht selten unausführbar. Bei feinen Stahlarbeiten, z. B. beim Drehen der Axen zu Taschenuhren u. dergl., ist es nämlich der Fall, dafs sie stark polarisch werden; auch bei verschiedenen physikalischen Versuchen wird Stahl nicht selten po-

larisch, den man unmagnetisch haben will, ohne dafs man ihn doch durch Glühen verderben kann. Abraham hat für solche Fälle eine leichte und ziemlich sichere Methode angegeben *), die darin besteht, dafs man den polarischen Stahl in Eisenfeilspähne taucht, ihn auf ein Stativ legt und ihn dann, in der Richtung seiner verlängerten polarischen Axe, dem gleichnamigen Pol eines viel stärkeren Magnets langsam nähert, bis die Eisenfeilspähne abfallen, wo man dann den Magnet wegnimmt. Man findet dann die schwächere Polarität ganz vernichtet, ohne dafs sie in eine entgegengesetzte übergegangen ist.

Sideroscop von le Baillif.

Unter dem Namen Sideroscop hat le Baillif eine leicht bewegliche Magnetnadel beschrieben **), die zur Entdeckung der geringsten Spuren von Eisen auf oder in nicht magnetischen Körpern bestimmt ist. Sie besteht aus einem sehr feinen, reifen, ganz geraden Strohhalm von 9 Zoll Länge, in dessen einem Ende zwei magnetisirte Nähnadeln mit invertirten Polen rechtwinklig eingesteckt sind, während in dem anderen Ende nur eine, bis zur völligen Sättigung magnetisirte Nadel longitudinal bis zur Hälfte ihrer Länge eingesteckt ist; der Strohhalm wird alsdann in der Mitte an einem 12 Zoll langen und einfachen Faden von roher Seide aufgehängt; das Ganze befindet sich unter einer Umgebung von Glas, um bei den Versuchen vor Luftbewegung geschützt zu sein. Die Nadel bewegt sich an einem Gradbogen. Das Instrument ist äufserst empfindlich, so dafs es

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 470.

**) Bulletin univers. Scienc. Math. Juill. 1827. p. 87.

es ganz schwer ist, die durch magnetische Anziehungen bewirkten Bewegungen von denen aus anderen Ursachen zu unterscheiden, vorzüglich von denen durch Electricität bewirkten, welche durch das Anfassen oder durch die Bewegung beim Annähern des zu prüfenden Gegenstandes entstehen.

Magnetische Polarität von Eisenlegirungen.

Durch sehr interessante Versuche hat Seebeck *) erwiesen, daſs solche Materien, welche Eisen enthalten und dadurch eine Wirkung auf den Magnet äuſsern, eine ausgezeichnete Neigung haben, unter dem Einfluſs des gewöhnlichen Magnetes, in der Richtung ihrer kürzesten Dimension magnetische Polarität anzunehmen, statt daſs dieſs bei Eisen und Stahl immer in der Längen-Dimension der Fall ist. Becquerel hatte schon gezeigt, daſs dasselbe sowohl bei diesen, als auch bei durchaus unmagnetischen Körpern, wie zum Beispiel Holz, Gummilack, statt finde, wenn sie der electromagnetischen Polarität ausgesetzt werden (Jahresb. 1826. p. 24.). Aber Becquerel hatte zu finden geglaubt, daſs dieser Transversal-Magnetismus nicht mit gewöhnlicher magnetischer Polarität bewirkt werden könne. Die Veranlassung zu den Versuchen von Seebeck gab eine eisenhaltige Messingnadel, welche, über einem Magnet aufgehängt, sich mit der Axe desselben parallel stellte, aber davon abwich, als ein anderer Magnet mit gleichnamigem Pol invertirt genähert wurde. Seebeck hing eine mit Eisenfeilspähnen gefüllte Glasröhre auf und fand, daſs sie unter dem Einfluſs der magnetischen Kraft immer vorzugsweise transversellé Polarität anzunehmen sich bestrebte; dasselbe geschah mit einem eisernen, aus runden,

*) Poggendorff's Annalen X. 169.

auf einander gelegten Scheiben zusammengesetzten Cylinder, und mit einem Streifen von Pappe, auf dem kleine Eisendrathstücke querüber und neben einander, von dem einen bis zu dem anderen Ende, befestigt waren. Es ging daraus hervor, daſs wenn die Theile des Eisens nicht in vollkommnem Zusammenhang sind, transversale Polarität entsteht, was auch bei Legirungen der Fall sein muſste, in denen man die Eisenpartikel zwischen die des anderen Metalles symmetrisch vertheilt betrachten kann. Dieses Verhältniſs fand Seebeck durch eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen eisenhaltigen Substanzen bestätigt. Er fand Transversal-Magnetismus bei Berlinerblau, borsaurem Eisenoxydul, gepulvertem Schwefelkies, bei den Oxyden von Kobalt, Nickel und Eisen, ja selbst bei einer in einer Glasröhre enthaltenen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Merkwürdigerweise fehlten die Zeichen von magnetischer Einwirkung bei Cyaneisenkalium. Eine Stange von einer Legirung von Eisen und Zinn, in eine Form gegossen, und die nach dem Erstarren vermittelst eines Hammers aus der Form geschlagen werden muſste, hatte auf der einen Seite ihrer ganzen Länge nach Nordpol und auf der entgegengesetzten Südpol. Aehnliche Versuche über den Einfluſs gewöhnlicher Magnete sind mit gleichen Resultaten von Becquerel angestellt worden *), wobei dieser ebenfalls Holz, Gummilack und dergleichen anwandte, jedoch erst so lange nachher, daſs die Resultate von Seebeck die ersten waren, welche im Druck bekannt wurden.

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 337.

Bei Versuchen, die Becquerel mit le Baillif's Sideroscop anstellte, bemerkte er, dafs Antimon und Wismuth einen sehr merkbaren repulsiven Einflufs auf die beiden Pole der Magnetnadel ausüben *). Dieses Verhalten ist eine sehr grofse Anomalie, und es läfst sich darüber natürlicherweise nicht eher etwas urtheilen, als bis es näher ermittelt worden ist; indessen hat Seebeck bemerkt, dafs schon Brugmans 1778 davon spricht, dafs das gewöhnliche lichte Wismuth zwar die Magnetnadel anziehe, dafs er aber eine dunklere, fast violette Art gefunden habe, welche, als sie auf ein auf Wasser schwimmendes Papier gelegt wurde, von den beiden Polen des Magnets abgestofsen wurde.

Magnetische Wirkungen von Wismuth und Antimon.

Nach Arago fährt die Declination der Magnetnadel fort sich zu vermindern. Sie war den 8. Juli 1827 in Paris 22° 20'. Die Inclination hatte von 1826 bis 1827 kaum um 1½ Minuten abgenommen **).

Magnetische Polarität der Erde. Stellung der Magnetnadel 1827.

v. Riese hat eine Methode angegeben, um die kleinsten Declinationen der Magnetnadel scharf beobachten zu können ***). Er befestigt nämlich auf die Nadel einen kleinen Stahlspiegel vertical und parallel mit ihrer Axe, so dafs der Azimut des Spiegels und der Axe in einander fallen, und mifst dann den Winkel, welchen ein von einem entfernten Gegenstand kommender Strahl mit dem vom Spiegel reflectirten Strahl von demselben Object macht. Für das Nähere verweise ich auf die Abhandlung.

*) Poggend. Annal. X. 292.

**) Annuaire pour l'an 1828. 206.

***) Poggend. Annal. IX. 67.

Die englische Admiralität hat Untersuchungen über die Intensität der magnetischen Polarität der Erde mit dem von Hansteen hiezu erfundenen Apparat (Jahresb. 1826. p. 31.) anstellen lassen *); hiernach scheint die Intensität auf der südlichen Seite vom Aequator in einem grösseren Verhältniss zuzunehmen, als aus den früher gemachten Beobachtungen geschlossen werden konnte (Jahresb. 1827. p. 48.).

Beobachtete Declinationen und Inclinationen.

Von Duperrey **), welcher die französische Corvette la Coquille commandirte, sind eine Menge von Beobachtungen über die Declinationen und Inclinationen der Magnetnadel auf mehreren Punkten der Erde gemacht worden. Sie betreffen Stellen, die auf beiden Seiten der Linie liegen, und geben die Data für eine ziemlich zuverlässige Berechnung der gegenwärtigen Lage des magnetischen Aequators. Eine solche Berechnung ist von Kaemtz gemacht worden ***). Aus diesen letzteren Beobachtungen, verglichen mit denen, welche Hansteen's und Morlet's Berechnungen über die Lage des magnetischen Aequators im Jahr 1780 (Jahresbericht 1824. p. 15. 16.) zu Grunde liegen, geht hervor, dass sich derselbe von Osten nach Westen bewegt, wodurch er sich seit 1780 wenigstens schon um 10° verändert hat. Duperrey fand z. B., dass der magnetische Aequator den wirklichen bei 172° östl. Länge schneidet. Auf Hansteen's Karte geschieht diess bei 184°.

Ueber die täglichen Variationen der Magnetnadel hat Barlow die auf den Nordpol-Expedi-

*) A. a. O. p. 482.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 298.

***) Jahrb. der Ch. u. Ph. III. 288.

tionen von **Parry**, **Ross** und **Foster** gemachten Beobachtungen gesammelt *). **Kupffer** hat Beobachtungen über die täglichen Abweichungen der Magnetnadel in Kasan für Theile von den Jahren 1825 und 1826 mitgetheilt **). Er hat auch eine Verschiedenheit in der Zeit für die Oscillationen einer und derselben Magnetnadel zwischen Morgen und Abend und zwischen verschiedenen Jahreszeiten gefunden ***). Im Winter ist die Schwingungszeit kürzer als im Sommer, Abends kürzer als Morgens. Diese Verschiedenheit kann zwei Ursachen haben, entweder Verminderung in der Intensität der magnetischen Polarität der Erde, oder in einer Veränderung der Inclination. **Foster** hatte ähnliche Versuche gemacht, und aus denselben geschlossen, dafs zwar eine geringe Veränderung in der Intensität statt finde, dafs es aber hauptsächlich die Veränderung der Inclination sei, welche die Verschiedenheit der Oscillationszeiten verursache, so dafs eine längere Oscillationszeit einer gröfseren Inclination entspreche. Ganz dasselbe Resultat hat auch **Kupffer** aus seinen Beobachtungen gefolgert.

Ursache der Polarität der Erde und ihrer täglichen Variationen.

Die Ursache der jährlichen und täglichen Variationen der Magnetnadel betreffend, so hat man seit **Canton** zu finden geglaubt, dafs sie von der Erwärmung der Erde herrühren; **Canton** meinte nämlich, dafs die Erhitzung durch die Sonnenstrahlen die Intensität in der Hälfte der Erdkugel, auf welcher es Tag ist, vermindere, während sie dagegen auf der andern Hälfte zu-

*) **Poggend.** Annalen X. 570.

) **Kastner's Archiv XII. 281.

***) **Poggend.** Annalen X. 545.

nehme und so die täglichen Variationen verursache. Er gründete diese Ansicht auf die Thatsache, dafs die Intensität der Polarität in einem Magnet, der erwärmt wird, abnimmt. Nachdem man die Polarität der Erde von einem electrischen Einflufs abzuleiten anfing, welcher entweder, nach Ampère, in einem um die äufsere Rinde der Erde gehenden electrischen Strom oder, nach der Vermuthung von Seebeck, in dem Einflufs von thermoelectrischen Paaren besteht, so schien diese Erklärungsart von Canton weniger genügend zu sein. Neuerlich hat Christie eine Erklärung dieser Erscheinung gegeben, welche alle Hypothesen auszugleichen scheint, und nach welcher die magnetische Polarität der Erde ein thermoelectrisches Phänomen wäre *). Er fand nämlich, dafs thermoelectrische Phänomene nicht allein auf die von Seebeck aufgefundene Weise, durch ringförmige Zusammenlöthung von Metallen, erregt werden, sondern auch dadurch, dafs z. B. ein Ring von Kupfer über einen Ring von Wismuth gelöthet wird. Auf welchem Punkt derselbe auch erhitzt wurde, so brachte er magnetische Polarität hervor. Er nahm hierauf eine Scheibe von Wismuth, und löthete um den Umkreis derselben einen Ring von Kupfer. Beim Erhitzen von irgend einem Punkt von diesem Umkreis wurde er magnetisch, und die Scheibe bekam 4 Pole, 2 Nordpole auf dem einen Halbzirkel und 2 Südpole auf dem anderen, jedoch nicht so, dafs ihre Axen den Kreis in regelmäfsige Quadranten theilten; auch befanden sich diese Pole nicht in der Vereinigungslinie

*) Edinb. new philos. Journal II. 356. u. Jahrb. der Ch. u. Ph. III. 141.

der beiden Metalle, sondern sie lagen näher dem Mittelpunkt des Kreises. Eine kupferne Kugel wurde mit geschmolzenem Wismuth ausgefüllt, und als nach dem Erkalten der Aequator erhitzt wurde, jedoch auf einem Punkt desselben stärker als auf dem anderen, so wurde er ebenfalls polarisch, und die Erscheinungen dabei stimmten ganz gut mit der Vorstellung überein, daſs die magnetische Polarität der Erde eine analoge Ursache habe. Die weitere Entwickelung dieser Ideen kann für die Lehre von der magnetischen Polarität der Erde von der gröſsten Wichtigkeit werden. Christie glaubt, daſs die thermoelectrischen Elemente nicht in den Gebirgsmassen, sondern in der Atmosphäre und ihrer Berührung mit der Erd- und Meeres-Oberfläche gesucht werden müsse. Wir hätten zwar, bemerkt er, diese Erscheinungen bis jetzt nur bei Metallen kennen gelernt; dieſs komme aber wahrscheinlich nur von der geringen Dimension her, welche wir unseren Apparaten geben könnten. Es gibt indessen vielleicht noch eine wahrscheinlichere Ansicht von den hier thätigen thermoelectrischen Elementen, wenn man sich erinnert, daſs die äuſsere feste Rinde der Erde wahrscheinlicherweise eine noch im glühenden Fluſs befindliche Masse umgibt, wodurch die Wirkungen der erhitzten inneren Seiten auf die abgekühlte äuſsere vielleicht die magnetische Polarität der Erde hervorbringen, während die kleinen jährlichen und täglichen Variationen von Veränderungen in diesem Verhältniſs, die durch Erwärmung der äuſseren Rinde durch die Sonne verursacht werden, abgeleitet werden können.

Wärme. Wärmeleitungs-Vermögen der Körper.

Despretz *) hat seine Versuche über das

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 422.

Wärmeleitungs-Vermögen ungleicher Körper (Jahresbericht 1824. p. 45.) fortgesetzt, und folgendes relative Leitungs-Vermögen gefunden:

Gold	1000,0
Silber	973,0
Platin	981,0 *)
Kupfer	898,2
Eisen	374,3
Zink	363,0
Zinn	303,9
Blei	179,6
Marmor	23,6
Porzellan	12,2
Ziegelsteinthon	11,4

Ausdehnung krystallisirter Körper durch die Wärme.

Im Jahresberichte für 1826, pag. 182., habe ich die Untersuchungen von Mitscherlich über die durch Wärme bewirkte ungleiche Ausdehnung krystallisirter Körper in ungleichen Directionen, und die von ihm daraus abgeleiteten allgemeinen Resultate angeführt. Er hat jetzt das Nähere seiner Versuche über Kalkspath, Bitterspath und Spatheisenstein mitgetheilt **). Obgleich das Hauptresultat schon im Jahresb. 1826 angegeben ist, so will ich doch hier noch das Einzelne seiner Arbeit, welches damals noch nicht publicirt war, mittheilen. Er fand, daſs bei folgenden

*) Dieses Resultat ist auffallend, und vermuthlich liegt ihm ein Redactionsfehler zum Grunde; denn es ist bestimmt bekannt, daſs Platin in seinem Leitungs-Vermögen weit hinter dem Kupfer steht. Da die Zahlen in dieser Reihe nach ihrer Gröſse folgen, und die Zahl des Platins höher ist, als die des Silbers, welche darüber steht, so vermuthe ich, daſs die Zahl 381,0 ist und zunächst unter Kupfer zu stehen kommt.

**) Poggend. Annalen X. 137.

Rhomboëdern die Winkel, welche nicht die Scheitel der Krystallaxe bilden, durch die Temperatur so verändert werden, daſs sich die beiden entgegengesetzten spitzen Winkel ausdehnen, d. h. weniger spitz, die stumpfen dagegen weniger stumpf werden, und dieſs zwar für alle gleich stark, so daſs sich das Rhomboëder in allen gegen die Hauptaxe senkrechten Richtungen durch die Wärme gleich ausdehnt. Diese Winkelveränderung beträgt zwischen 0° und 100° Temperatur bei

Kalkspath ($\dot{C}a\ddot{C}$)	8′	34½″
Bitterspath ($\dot{C}a\ddot{C} + \dot{M}g\ddot{C}$)	4	6
Kohlensaurer Talkerde	3	29
Kohlensaurem Eisenoxydul	2	22

Die beiden letzteren waren keineswegs die reinen, sondern waren gemengte Verbindungen. Die kohlensaure Talkerde war der sogenannte Bitterspath von Pfitschthal ($\dot{F}e\ddot{C} + 7\dot{M}g\ddot{C}$), und das kohlensaure Eisenoxydul der Spatheisenstein von Ehrenfriedersdorf ($2\dot{M}n\ddot{C} + 3\dot{F}e\ddot{C}$). Von ihrer chemischen Zusammensetzung wird weiter unten die Rede sein.

Von diesen Rhomboëdern ist das vom Bitterspath das stumpfste; seine kürzere Axe verhält sich zu seiner längeren $= 1:2{,}136$; das vom Kalkspath ist das am wenigsten stumpfe, und das Verhältniſs zwischen den Axen ist $= 1:2{,}028$. Beruhte nun diese ungleiche Ausdehnung in ungleichen Richtungen, auf dem Verhältniſs zwischen diesen Axen, so würde sie bei dem Bitterspath gröſser als bei dem Kalkspath gewesen sein, aber auf jeden Fall würde der Unterschied bei diesen vier Rhomboëdern nicht ganz eine Minute betragen haben. Mitscherlich hatte, in Gesellschaft

von Dulong, die absolute Ausdehnung des Kalkspaths gemessen, und sie, wie im Jahresb. 1826 angegeben ist, zwischen 0° und +100° = 0,001961 seines Volums gefunden. Dagegen hatte er bemerkt, dafs er in der Richtung der kürzeren oder Krystallaxe um 0,00342 mehr als in der Richtung der längeren ausgedehnt wurde, und also in der Richtung der letzteren Axe verkürzt werden mufste. Durch directe Vergleichungen zwischen der Ausdehnung von Kalkspathplatten, wovon die eine rechtwinklig auf die längere, und die andere rechtwinklig auf die kürzere Axe geschliffen war, und durch Vergleichung ihrer Ausdehnung mit der von Glas, fand Mitscherlich, dafs sich der Kalkspath beim Erwärmen nach der längeren Axe (welche die spitzen Winkel verbindet) um 0,00056 seiner Länge zusammenzieht, woraus also folgt, dafs die absolute Verlängerung der kürzeren oder Krystall-Axe 0,00286 ist; und aus diesen Messungen geht wiederum hervor, dafs die ganze Volum-Veränderung vom Kalkspath bei 100° Temperatur 0,001737 sein wird. Da der directe Versuch 0,001961 gab, so kann man diefs wohl als eine grofse Uebereinstimmung betrachten. Der Umstand, dafs der Kalkspath durch Erwärmung und ohne Veränderung des Aggregatzustandes in der einen Richtung ausgedehnt und in der andern zusammengezogen wird, möchte wohl die Lehre von dem Einflufs der Wärme auf die Körper bedeutend modificiren. Mitscherlich hat versprochen, in einer bald folgenden Beschreibung von analogen Verhältnissen beim Gyps, die theoretischen Ansichten mitzutheilen, zu denen er durch diese Thatsachen geleitet worden ist.

Ausdehnung der Körper durch Schmelzen.

Erman d. j. *) hat sehr interessante Versuche angestellt, um die beim Schmelzen fester Körper statt findende Ausdehnung derselben zu bestimmen; er wählte hierzu das sogenannte leichtflüssige Metall (aus 2 Wismuth, 1 Blei und 1 Zinn) und den Phosphor. Diese Versuche wurden auf die Weise angestellt, daſs die Ausdehnung durch die Veränderung ihres specifischen Gewichts bestimmt wurde, letzteres in einer Flüssigkeit genommen, deren spec. Gewicht für die dazu nöthigen Temperaturen bekannt war. Für das Metallgemisch wurde Baumöl angewendet, dessen Ausdehnungen von 0° bis + 100° durch Versuche bestimmt und berechnet wurden. In demselben wurde dann das Metall auf einem kleinen Glasgefäſse gewogen. Dieses leichtflüssige Metallgemisch bietet sehr groſse Eigenheiten in der Ausdehnung dar. Von 0° bis zu + 44° geht es in ziemlich geradem Verhältniſs mit der Wärmezunahme; sein Volum dehnt sich von 1,000 zu 1,0083 aus; dann fängt es an, sich durch Erhöhung der Temperatur zusammenzuziehen, so daſs es zwischen + 57° und 58° wieder dasselbe Volum, wie bei 0° hat. Die Zusammenziehung fährt bis + 68,8 fort, wo das Volum 0,99389 von dem bei 0° ist. Darauf dehnt es sich wieder aus, und hat bei + 87°,5 zum dritten Mal dasselbe Volum wie bei 0°. Von nun an dehnt es sich sehr schnell bis + 93,75 aus, wo es schmilzt. Es hat dann 1,0086 von seinem Volum bei 0°; darauf dehnt es sich mit derselben Schnelligkeit bis + 100° aus, wo sein Volum 1,01792 ist; von hier an geht es

*) Poggend. Annalen IX. 557.

mit einer schwächeren und mit der Temperatur-Zunahme proportionalen Volumvermehrung bis + 200°, wo sein Volum 1,03495 ist. Saugt man in eine, vorher bis zu + 75° erwärmte Thermometerröhre das geschmolzene Metallgemische ein und läſst sie erkalten, so wird sie durch seine Ausdehnung, wenn die Temperatur auf + 50° gekommen ist, zersprengt. — Die Ausdehnung des Phosphors wurde von 0° bis zu 87°,5 untersucht. Bis zu + 35,8, wo er schmilzt, dehnt er sich mit der Temperatur-Zunahme proportional aus, aber dann dehnt er sich plötzlich von 1,0149, welche er bei + 31°,2 hat, bis zu 1,0468 aus. Nachdem er geschmolzen ist, fährt er fort, sich fast proportional mit der Temperatur auszudehnen, aber in einem gröſseren Verhältniſs, als in noch festem Zustand. Bei + 87°,5 ist sein Volum 1,0791 von dem bei 0°. Erman verglich nun das Verhältniſs dieser beiden Substanzen mit dem beim Wasser: 1) das Wasser dehnt sich im Gestehungs-Augenblick aus. Diese beiden ziehen sich zusammen. 2) Die Volumveränderungen des Eises durch Temperaturwechsel sind gröſser, als die des Wassers; die des Metallgemisches sind in geschmolzenem und festem Zustande fast gleich, und die des Phosphors nach dem Schmelzen gröſser. 3) Das Wasser zieht sich zu einem Minimum im Volum zusammen, ehe es fest wird; das Metallgemische erst, nachdem es fest ist, und der Phosphor hat zwischen 0° und 100° gar kein solches Minimum.

Flüssigkeit des geschmolzenen Schwefels bei ungleichen Temperaturen.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daſs der Schwefel einige Grade über seinem Schmelzpunkt leicht flieſsend und durchsichtig ist, und bei einer darüber erhöhten Temperatur dunkler und schwer flieſsender und zuletzt dunkelroth, undurchsichtig

und so dickflüssig wird, dafs man das Gefäfs umwenden kann, ohne dafs er herausfliefst, wenn man nicht eine zu grofse Masse hat. Die Ursache dieser Erscheinungen beim Schwefel hat noch nicht erforscht werden können. Dumas *) hat die Temperaturgrade, wobei sie eintreten, untersucht, und sie mit gröfserer Genauigkeit, als es vorher geschehen war, bestimmt. Geschmolzener Schwefel fängt zwischen + 108° und 109° zu krystallisiren an, sein Schmelzpunkt fällt also ungefähr bei + 108°. Man nahm ihn vorher bei + 100° an. Zwischen + 110° und 140° ist der geschmolzene Schwefel klar blafsgelb; bei + 160° wird er bräunlich und fängt an dick zu werden; zwischen 220° und 250° ist er schwarzbraun, und das Gefäfs läfst sich umwenden; von 260° bis zum Kochpunkt, den Dumas nicht bestimmte, wird er etwas flüssiger, aber nicht so wie bei 120°. — Bekanntlich erhält sich der Schwefel weich, wenn er plötzlich in Wasser gegossen wird. Nach Dumas bleibt er nachher um so weicher, je heifser er beim Eingiefsen war. Nach etwa 24 Stunden ist er wieder hart geworden.

Specifische Wärme der Gase.

Ueber die specifische Wärme der gasförmigen Körper ist eine sehr verdienstvolle Arbeit von Aug. de la Rive und Fr. Marcet unternommen worden; sie erhielten vollkommen dasselbe Resultat, wie Haycraft (Jahresb. 1826. p. 47.), nämlich dafs die specifische Wärme aller Gase gleich ist; aber ihre Versuche lassen nicht mehr die Zweifel, welche durch Haycraft's Verfahrungsweise und einige seiner Nebenresultate veranlafst wurden. Die Versuche führten sie auf fol-

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 83.

gende Art aus: Gas von einem geringeren Druck, als der der Luft, nämlich von $0^m 65$ bei $+20°$ Temperatur, wurde in einen kleinen Ballon geschlossen, und dieser mit einer kupfernen Kugel umgeben, deren innere Seite geschwärzt war, und aus welcher die Luft ausgepumpt wurde, bis nur noch 3 Millimeter Druck übrig waren. Der Ballon mit dem Gas konnte an eine heberförmig gebogene Glasröhre geschraubt werden, deren längerer Schenkel in Quecksilber stand. Diese Glasröhre war mit demselben und bis zu demselben Druck verdünnten Gase gefüllt, weshalb also das Quecksilber in den längeren Schenkel hinaufstieg. Als die kupferne Kugel, nach geöffneter Communication mit dieser Röhre, in einem Wasserbade von $+30°$ erwärmt wurde, theilte sich die Wärme von ihrer inneren Seite durch Radiation dem Glasballon mit, welcher also in einer gegebenen Zeit bei jedem Versuch ein gleich grofses Quantum Wärme zugeführt bekam, durch deren Einflufs auf die Ausdehnung des Gases das Quecksilber in dem längeren Schenkel des zugeschraubten Hebers sank. Sie fanden nun, dafs alle von ihnen versuchte Gase, gleich lange dieser gleichen Erwärmung ausgesetzt, von $+20°$, welche das Gas bei Umgebung der kupfernen Kugel mit $+30°$ warmem Wasser hatte, in dieser Zeit, nämlich in 5 Minuten, von $+20°$ zu $26°,32$ bis $26°,34$ erwärmt werden, und das Quecksilber in dem Heber von 14,3 Millimeter zu 14,4 Millimeter herabdrückte. Gröfser waren die Variationen nicht, und diefs blieb sich gleich sowohl mit einem und demselben Gas, als mit verschiedenen Gasen, so dafs die Versuche auf 0,04 oder $\frac{1}{25}$ von einem Thermometergrad sicher sind. Sie bemerkten dabei,

dafs sich das Wasserstoffgas etwas von den übrigen darin unterschied, dafs es bis zu 26°,6 erwärmt wurde und das Quecksilber auf 15 M. M. herabdrückte, was sie dem ausgezeichneten Wärmeleitungs-Vermögen dieses Gases zuschrieben; auch fanden sie, dafs die Verschiedenheit ganz ausblieb, wenn das Wasserstoffgas mit anderen unter einem noch geringeren Druck verglichen wurde, wodurch, nach Dulong und Petit, das Wärmeleitungs-Vermögen vermindert wird. Die von ihnen untersuchten Gase waren: atm. Luft, Sauerstoffgas, Stickgas, Wasserstoffgas, Kohlensäuregas, ölbildendes Gas, Kohlenoxyd-, Stickstoffoxydul-, Stickstoffoxyd-, Schweflichtsäure-, Schwefelwasserstoff-, Salzsäure-, Ammoniak- und Cyan-Gas. Sie fanden ferner, dafs sich, unter übrigens gleichen Umständen, die specifische Wärme mit Abnahme des Drucks für alle Gase gleich, nach einer wenig convergirenden Progression und in einem geringeren Verhältnifs, als der Druck, vermindert. Endlich fanden sie, dafs die Gase ungleich gute Wärmeleiter sind, dafs Wasserstoffgas die Wärme am besten leitet, und darauf die andern in folgender Ordnung: atm. Luft, Sauerstoffgas, Kohlensäuregas, ölbildendes Gas und Stickstoffoxydulgas.

Entbindung von Wärme durch Compression der Gase.

Ich habe schon oben Ivory's Formel für die Berechnung der Schnelligkeit des Schalles angeführt. Sie gründet sich auf eine von ihm angestellte mathematische Untersuchung, um die Quantität von Wärme zu bestimmen, die aus Luft, wenn sie eine gegebene Zusammendrückung erleidet, frei wird *). Aus den Versuchen von Cle-

*) Phil. Mag. and Ann. of Philos. I. 89.

ment und Desormes, und von Gay-Lussac und Welter, hat er die Data zu seinen Berechnungen genommen, welche zu dem Resultat führten, *daſs die Wärme, welche aus Luft entwickelt wird, wenn sie eine gegebene Condensation (Compression) erleidet, gleich ist mit $\frac{3}{8}$ von der Temperatur-Verminderung, die erforderlich ist, um, bei unverändertem Druck, eine gleiche Volum-Verminderung hervorzubringen.* Luft wird, unter einem constanten Druck, um $\frac{1}{480}$ ihres Volums bei 0° für jeden Thermometergrad Fahrenh. vermindert, und deshalb muſs sich ihre Temperatur um $\frac{1}{480} \times \frac{3}{8} = \frac{1}{180}$ erhöhen. Wird eine Luftmasse rasch bis zur Hälfte ihres Volums zusammengedrückt, so muſs sie eine Temperatur hervorbringen, die $\frac{1}{2} \div \frac{1}{180} = 90°$ Fahrenh. ist. In einem späteren Zusatz *) zu dieser Abhandlung bemerkt er, daſs nach einem Versuche, diese Zahlen zur Berechnung der Schnelligkeit des Schalles anzuwenden, die vorher angegebene Wärmemenge $\frac{3}{8}$, eigentlich richtiger $\frac{2}{5}$ (oder 0,4 statt 0,375) sein müsse, da bei dieser Zahl die Berechnung der Schnelligkeit des Schalles vollkommen mit den Beobachtungen übereinstimmt.

Poisson dagegen gab schon vor einiger Zeit eine einfache Formel zur Bestimmung der Temperatur-Erhöhung an, die bei Zusammendrückung eines Gases statt findet. Wenn vor der Compression die Temperatur des Gases $= t$ und die Dichtigkeit $= \delta$ ist, und dasselbe zur Dichtigkeit $= \Delta$ comprimirt wird, so ist die hierdurch entstehende Temperatur-Erhöhung T:

$$T = 266°,66\ (1 + 0,00375 \,.\, t) \left(\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^{0,375} - 1\right).$$

*) A. a. O. p. 165.

Wie-

Wiewohl es noch an einer hinreichenden Anzahl von genauen Beobachtungen mangelt, um bestimmt die Richtigkeit dieser Formel entscheiden zu können, so hat sie doch einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich, da sie mit den Beobachtungen von Clement und Desormes und von Gay-Lussac sehr gut übereinstimmt, und nicht mit den übrigen, wenigen bekannten Thatsachen über die bei der Compression entbundene Wärmemenge im Widerspruch steht.

Wird dagegen das von Ivory angeführte Verhältniſs angenommen und dafür dieselben Ausdrücke wie oben gebraucht, so wäre:

$$T = 100^\circ\ (1 + 0{,}00375 \cdot t) \cdot \frac{\Delta - \delta}{\Delta}.$$

Meikle *) bemerkt, daſs diese Formel unrichtig sei, da sie zu mehreren, mit der Erfahrung gänzlich im Widerspruch stehenden Resultaten leite. Von den vielen, von Meikle angeführten, mag bloſs folgendes genannt werden: Wenn die Temperatur des Gases vor der Compression $= 0^\circ$ wäre, so wird $T = 100^\circ\ \frac{\Delta - \delta}{\Delta}$, woraus folgt, daſs das Gas, wenn T immer $< 100^\circ$ ist, durch irgend eine Compression niemals 100° warm werden könnte, was doch offenbar dem Versuche mit dem pneumatischen Feuerzeug widerspricht. Meikle hat auſserdem über denselben Gegenstand eine mathematische Deduction mit anderen Resultaten bekannt gemacht **).

Die Ursache von Ivory's Irrthum liegt in seiner Annahme, daſs die Wärme, welche ein

*) Edinb. new phil. Journ. III. 149.

**) A. a. O. II. 328.

Gas bei seiner Ausdehnung unter unverändertem Druck bindet, mit der Ausdehnung des Gases proportional sei. Diese Annahme ist um so weniger richtig, da schon Dulong und Petit bei festen und flüssigen Körpern beobachtet haben, daſs die spec. Wärme mit den Temperaturen in einem schnelleren Verhältniſs als die Ausdehnungen zunimmt; und aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieſs bei Gasen in noch weit höherem Grade der Fall.

Thermometer.

Egen *) hat in einer sehr lesenswerthen Abhandlung alle die Umstände gesammelt und beschrieben, welche zu einer fehlerhaften Beschaffenheit der Thermometer Veranlassung geben, und dazu die Art angegeben, wie er, nach einer Menge von eigenen Versuchen, zur Vermeidung derselben gelangt ist. Aber diese Arbeit muſs man sowohl hinsichtlich der Literatur über das Thermometer, als auch hinsichtlich der gründlichen Kenntniſs dieses Instruments, in ihrer ganzen Ausdehnung lesen.

Aethrioscop.

Leslie **) hat ein Instrument beschrieben, welches er Aethrioscop (Klarheitsmesser) nennt, und welches aus einem Differential-Thermometer besteht, an welchem die sonst dunkle Kugel vergoldet ist, und dessen durchsichtige Kugel in den Focus eines parabolischen Brennspiegels von Metall gestellt wird. So lange der Hohlspiegel mit einem metallenen Deckel bedeckt ist, steht das Thermometer auf 0°, sobald aber die nach dem Himmel gerichtete concave Seite des Spiegels entblöſst wird, sinkt dasselbe. Leslie erklärt dieſs für eine Folge von abwärts gehenden kalten Strö-

---

*) Poggend. Annalen X. 276.

**) Froriep's Notizen XX. 1.

mungen, welche in den Spiegel fallen und auf das Thermometer influiren, und in klarer Luft stärker seien, als in wolkiger, weil das Thermometer nicht falle, wenn der Himmel bedeckt ist. Im Allgemeinen fällt das Thermometer, bei gleich klarem Himmel, mehr bei Tag als bei Nacht. — Es scheint indessen, als müsse dieses Instrument weniger solche Strömungen von einfallender Kälte, deren Existenz jedoch nicht geläugnet werden kann, als vielmehr die eigene Radiation des Thermometers angeben; denn das Thermometer in dem Spiegel hat eine solche Stellung bekommen, dafs alle die Wärme, die es durch Radiation ausschickt, in den Raum geworfen wird, der einen um so geringeren Theil davon zurückstrahlt, je klarer und je durchdringlicher für die Wärmestrahlen er ist. Es gibt also, indem es zugleich ein relatives Maafs für die Klarheit der Luft ist, einen leicht darzulegenden, anschaulichen Beweis für die Abkühlung der Erde durch Radiation gegen den Raum ab.

Allgemeine Gesetze für die Gase. Das Mariottsche Gesetz gilt nicht für alle Gase.

Eine in Beziehung auf mehrere theoretische Fragen in der Chemie höchst wichtige Materie, die zwar beim ersten Anblick wenig damit gemein zu haben scheint, ist von Despretz angeregt worden *), welcher gefunden hat, dafs nicht alle Gase gleich mit der Luft dem Mariottschen Gesetz folgen, dafs die Volum-Verminderung durch Compression im umgekehrten Verhältnifs mit der comprimirenden Kraft steht, sondern dafs die bei höherem Druck condensirbaren Gase von einer gleichen Kraft stärker als die Luft zusammengedrückt werden. Diese Entdeckung gehört eigentlich Oer-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 335. 443.

sted an *), welcher diefs beim Schweflichtsäuregas fand, welcher aber aus seinen Versuchen schlofs, dafs der Unterschied mehr von einer anfangenden Condensirung zum tropfbarflüssigen Zustand, als von einer Abweichung vom Mariottschen Gesetz herrührte. Aus den ausführlicheren Versuchen von Despretz findet man, dafs sich diefs nicht so verhält, und dafs die am leichtesten condensirbaren Gase am schnellsten davon abgehen, mit der Luft gleichen Schritt zu halten. Selbst Wasserstoffgas, welches bis zu 15 Atmosphären mit der Luft gleich bleibt, bekommt bei 20 Atmosphären Druck einen bemerklichen Vorsprung. Despretz untersuchte in dieser Hinsicht, vergleichungsweise mit der Luft, Schweflichtsäuregas, Schwefelwasserstoffgas, Cyangas und Ammoniakgas. Als er sie neben einander demselben steigenden Druck aussetzte, wurden sie alle ungleich comprimirt. Despretz gibt dafür folgende Zahlen an:

Luft.		Ammoniakgas.
1^m,819	. . .	1^m,850
2, 582	. . .	2, 663
3, 863	. . .	4, 132.

Hiernach ist z. B. Ammoniakgas bei einem Druck von 2^m,582 Barometerhöhe so condensirt, wie es Luft von 2^m,663 Druck sein würde. Daraus folgt wiederum, dafs wenn unsere Atmosphäre diesen Druck hätte, und wir nach den Gesetzen, die wir nun für die Verbindungen gasförmiger Körper als pünktlich geltend angenommen haben,

*) Edinb. Journ. of Science IV. 224. Die Versuche von beiden Gelehrten findet man in Poggendorff's Annalen IX. 605. Oersted's Arbeit ist in der Kürze im Jahresb. 1827. p. 71. angeführt.

aus dem specifischen Gewicht des Ammoniakgases seine Zusammensetzung aus Stickgas und Wasserstoffgas dem Volum nach berechnen wollten, wir kein Resultat erhalten würden, welches mit dem, was wir nun über seine Zusammensetzung wissen, vergleichbar wäre. Wir fragen dann natürlicherweise: können die 0m,76 Druck, unter welchem wir nun das specifische Gewicht des Ammoniakgases bestimmen, ohne allen Einfluſs auf eine Zusammendrückung des Ammoniakgases über das hinaus sein, was sein Volum der Rechnung nach sein kann? Dieſs läſst sich wohl schwerlich annehmen. Das spec. Gewicht des Ammoniakgases ist nach der Rechnung 0,5912, aber nach der Wägung von Allan und Pepys 0,6022, oder nach den vielleicht genaueren Versuchen von Biot und Arago 0,59669. — Wir nehmen nun das specifische Gewicht des Wassergases zu 0,6207 an. Tralles fand dasselbe 0,6896, und Andere haben es nicht unter 0,66 gefunden. — Aber ich habe ein besonderes Interesse, das Beispiel vom schweflichtsauren Gas anzuführen, welches ich mit aller erdenklichen Sorgfalt gewogen habe, um durch sein specifisches Gewicht die von mir auf einem anderen Wege gefundene Zusammensetzung zu bestätigen, wobei ich immer eine so bedeutende Abweichung erhielt, daſs sie nicht in einem entsprechenden Fehler, weder beim Wägen noch bei den Analysen, ihren Grund haben konnte. Geht man davon aus, daſs ein Volum Sauerstoffgas ein Volum Schweflichtsäuregas gibt, so muſs das specifische Gewicht des letzteren 2,214 sein, ich konnte es aber niemals unter 2,247 bekommen, Gay-Lussac und Thénard fanden es sogar zu 2,255. Das Räthsel scheint jetzt gelöst zu sein. Ich will

einige Columnen von Oersted's Versuchen zur Vergleichung zwischen den Compressionen des Schweflichtsäuregases und der Luft anführen.

Gas.	Luft.	Gas.	Luft.
1.	1.	2,7595	2,7240
1,0261	1,0259	2,8207	2,7819
1,0754	1,0768	2,8886	2,8423
1,0229	1,1215	2,9556	2,9057
1,1750	1,1729	3,0240	2,9717
1,2302	1,2297	3,0974	3,0407
1,2942	1,2937	3,1733	3,1130
1,3644	1,3634	3,3186	3,1889

Diese Zahlen enthalten die erste und letzte Columne von Oersted. Bei Betrachtung derselben sieht man, daſs wenn man zu Pressionen geht, welche niedriger als die atmosphärische sind, das Schweflichtsäuregas in der Ausdehnung die atmosphärische Luft übertreffen muſs, weil, wenn man von einem höheren zu einem niedrigeren Druck geht, die Elasticität des Schweflichtsäuregases sich beständig vermehrt und folglich zu einem Druck kommen muſs, der geringer als der der atm. Luft ist, und wo das specifische Gewicht des Gases mit der Rechnung übereinstimmen wird.

Vergleichen wir die durch directe Wägung der coërcibelen Gase erhaltenen Resultate, so finden wir, daſs sie der Versuch immer schwerer angab, als die Theorie. So z. B. fanden Gay-Lussac und Thénard das Gewicht des Schwefelwasserstoffgases 1,1912, während es nach der Rechnung 1,1802 ist. Gay-Lussac fand das Gewicht des Alkoholgases zu 1,613; nach der Rechnung wiegt es 2,5801. Nach der Wägung von Gay-Lussac hat das Jodgas 8,7879, nach Dumas 8,716 specifisches Gewicht; aber nach

den von Gay-Lussac über das Sättigungsvermögen des Jods angestellten Versuchen kann das specifische Gewicht desselben, nach dem theoretischen Volumen berechnet, nicht höher als 8,476 sein. — Diese Bemerkungen sind von der größsten Wichtigkeit für die chemische Volumtheorie, die wohl keineswegs dadurch umgestoſsen wird, da dieses Verhalten selbst ihre Realität beweist, deren Zulässigkeit aber dadurch modificirt werden muſs; und sie können einen bedeutenden Einfluſs auf das Urtheil haben, welches man über die Sicherheit der durch Dumas interessante Arbeit erhaltenen, im vorigen Jahresb. p. 79. angeführten Resultate fällen muſs. Zur vollständigen Entscheidung dieser Frage sind inzwischen Versuche erforderlich über die Volumverhältnisse coërcibeler Gase unter einem constanten Druck, aber bei verschiedenen Temperaturen, besonders nahe bei derjenigen, bei welcher unter diesem Druck das Gas zum Liquidum condensirt wird. Es könnte sich dann zeigen, daſs sich z. B. Schweflichtsäuregas nahe bei dieser Temperatur, unter gewöhnlichem Druck, wie bei gewöhnlicher Temperatur unter z. B. 3 bis 4 Atmosphären Druck verhalten werde, und daſs es dagegen bei einer höheren Temperatur, z. B. +100°, gleich mit der Luft das Mariottsche Gesetz bei Pressionen befolgt, die es bei niedrigeren Wärmegraden davon abweichen gemacht haben.

Ausströmung der Gase, *a)* durch eine feine Oeffnung auf eine ebene Fläche,

Eine merkwürdige Erscheinung beim Ausströmen der Gase aus einem Behälter in die Luft hat in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf sich gezogen. Wenn man in eine ebene Fläche ein Loch macht, durch dasselbe Luft bläst, und während dieses anhaltenden Luft-

stromes eine dünne Scheibe mit dieser ebenen Fläche parallel hält, so wird in einer gewissen Entfernung durch den Luftstrom die Scheibe entfernt; wird sie aber nun näher gebracht, so vermindert sich die Abstoſsung, wird 0 und geht zuletzt in eine Anziehung über, so daſs die Scheibe vom Luftstrom in einer geringen Entfernung von der ebenen Fläche wie angezogen wird, und dieser Abstand ist um so geringer, je schneller die Bewegung des ausgeblasenen Luftstroms ist. Beistehende Figur macht dieses Verhältniſs anschaulicher:

AB ist die ebene Fläche, *E* das Loch darin, und *CD* die bewegliche Scheibe. *FE* ist die Röhre, wodurch die Luft geblasen wird, was sowohl mit dem Mund, als mit einem Blasebalg geschehen kann; ist nun der Luftstrom nicht zu schwach, so kann *F* nach oben gewendet werden, ohne daſs die Scheibe *CD* davon abfällt. Diese Erscheinung ist von einem Arbeiter in der Gieſserei bei Fourchambaut in Frankreich bemerkt, und nachher von Clement bekannt gemacht und erklärt worden *). Dieser Erscheinung liegt dieselbe Ursache zum Grunde, welche bewirkt, daſs eine in einer Rinne flieſsende Wassermasse da, wo sie einen ungleichen Fall hat, sich zusammenzieht, und da niedriger wird, wo der Fall und die davon abhängende Schnelligkeit in der Bewegung gröſser ist. Die Luft strömt mit einer gewissen

*) Die dahin gehörigen Abhandlungen in Annales de Ch. et de Ph. XXXV. p. 34 und 53. XXXVI. 69.

Schnelligkeit durch *E* aus, und stöfst in dem Mittelpunkt wider *CD* mit einer, dieser Schnelligkeit gleichen Kraft, aber der Luftstrom wird nun genöthigt, seitwärts auszuweichen und nach allen Seiten hin zwischen *AB* und *CD* hervorzuströmen, und da der Raum zwischen diesen weiter wird, in dem Maafse als die Luft dem Umkreise von *CD* näher kommt, so übt der Luftstrom, während er seine Bewegung nach dem Umkreise hin fortsetzt, einen immer geringer werdenden Druck gegen *AB* und *CD* aus, je weiter der Raum wird, in den er kommt, und je schneller diese Bewegung ist (man könnte sagen, um den Ausdruck populär zu machen, dafs die Luft zwischen den Scheiben durch ihre Bewegungsschnelligkeit um so mehr verdünnt werde, je gröfser ihre Schnelligkeit ist); und wird dieser Druck zuletzt geringer als der der Atmosphäre, so drückt letztere die bewegliche Scheibe näher an die unbewegliche, bis dafs der Druck der Atmosphäre auf die Aufsenseite, und der des Luftstroms auf die innere Seite sich das Gleichgewicht halten. Man kann sich diese Erklärung versinnlichen, wenn man sich von Papier einen Kegel macht, den man mit der Spitze um das Ende einer Glasröhre bindet und nun durch diese Röhre bläst; es zeigt sich nun das eben erwähnte Verhältnifs, dafs der Luftstrom in einen immer weiter werdenden Raum kommt, und es findet dabei auch eine ganz analoge Erscheinung statt, dafs nämlich, je stärker man bläst, der Papierkegel um so stärker in verschiedene Formen zusammengedrückt wird, die auf der ungleichen Biegsamkeit des Papiers beruhen. In Folge dieses Verhältnisses hat man gefährliche Folgen bei Anwendung von konischen

Sicherheitsventilen bei Dampfmaschinen erfahren, welchem aber gänzlich vorgebeugt werden kann, wenn die Kegelform wenig von der Cylinderform abweicht.

b) Ausströmen der Gase durch lange Röhren.

Eine mathematische Abhandlung über das Ausströmen der Gase aus Reservoiren ist von Navier *), und eine andere, über den Widerstand, welchen die Luft beim Durchgang durch lange Röhren leistet, ist von Daubuisson **) bekannt gemacht worden. Schon vor längerer Zeit hatte Baader ***) eines Falles erwähnt, wo man Luft, zum Anblasen eines Hohofens, 5000 Fuſs weit durch eine guſseiserne Röhre von 12 Z. innerem Durchmesser zu leiten versuchte, um einen entfernt liegenden Wasserfall zum Treiben der Bälge benutzen zu können. Obgleich man aber dem Gebläse alle mögliche Kraft zu geben suchte, so wurde doch aus dem anderen Ende der Röhre keine Luft ausgeblasen, ungeachtet die ganze Röhre so vollkommen offen war, daſs eine in das vordere Ende eingelassene Katze aus der Oeffnung an dem anderen Ende wieder hervorkam. — Aus den hierüber angestellten Versuchen hatte man ausgemittelt, daſs der Widerstand mit der Länge der Leitung, mit der Abnahme des Durchmessers und der Vermehrung der Schnelligkeit wächst. Daubuisson nahm sich vor, bei einer, zufällig zu Versuchen sich darbietenden Gelegenheit, einige in technischer Hinsicht anwendbare Resultate in diesem Gegenstand zu bestimmen, und dabei fand

*) A. a. O. XXXIV. 400.

**) A. a. O. p. 383.

***) Beschreibung und Theorie des englischen Cylindergebläses, München 1805.

er, daſs wenn Luft durch eine Röhrenleitung von 387 Meter Länge und 0m,1 innerem Durchmesser mit einer Kraft getrieben wurde, die 62,4 M. M. Quecksilberhöhe an der Gebläseprobe entsprach, und die Röhrenleitung an dem Ausströmungsende mit ungleichen Deuten (oder Düsen, conischen Endröhren, wie an den Blasebälgen der Hohöfen) mit Oeffnungen von 2, 3, 4 und 5 Centimeter Durchmesser versehen war, die Quantität der ausströmenden Luft, verglichen mit der, welche durch dieselben Deuten und bei derselben Höhe der Gebläseprobe ohne diese lange Leitung ausströmte, in folgendem Verhältniſs stand, wobei 100 die Quantität ohne Leitung ist:

0m,02 Deutenöffnung	=	100 : 96
0, 03	-	— : 83
0, 04	-	— : 72
0, 05	-	— : 51.

Daraus folgt, daſs in dem ersten der hier aufgezählten Fälle, wo der innere Durchmesser der Luftleitung 5 Mal gröſser, als der der Deutenöffnung war, nur 4 Procent von der Wirkung des Gebläseapparats verloren gingen, während dagegen, bei einem nur doppelt so groſsen Durchmesser der Röhrenleitung, bis 49 Procent verloren gingen.

Uebrigens hat Daubuisson durch Versuche erwiesen, daſs, bei gleicher Länge der Röhren, der Widerstand wie das Quadrat der Schnelligkeit des Luftstroms wächst, daſs aber bei derselben Schnelligkeit der Widerstand in einem geringeren Verhältniſs als die Röhrenlänge zunimmt. Folgendes sind die aus Versuchen abgeleiteten Zahlen:

Widerstand			1,00	1,82	2,71	3,42	4,27	4,64
Quadrate der Geschwindigkeit			1,00	1,64	2,40	3,25	4,32	4,55
Widerstand	1,00	1,29	1,57	1,82	2,16	2,46	2,84	3,09
Röhrenlänge	1,00	1,33	1,67	2,00	2,33	2,70	3,05	5,22

c) Ausströmung der Gase durch Oeffnungen von sehr hoher Temperatur.

Ein Umstand von sehr sonderbarer Art ist von dem bekannten Perkins angegeben worden *). Als er einmal mit der von ihm erfundenen Dampfmaschine mit hohem Druck arbeitete, und das zur Erhitzung des Wassers bestimmte Gefäfs (Generator) aus Kupfer und Zinn bestand, hörte er ein betäubendes Geräusch, welches ihn vermuthen liefs, dafs das Gefäfs gesprungen sei; dessen ungeachtet fuhr es, wie gewöhnlich, mit 20 Atmosphären Druck zu arbeiten fort, und es konnte, so lange das Gefäfs mit starkem Feuer umgeben war, kein Ausströmen von Wasserdämpfen aus einem Rifs bemerkt werden. Inzwischen liefs er mit der Feuerung aufhören, und als der Generator wieder bis zu einer gewissen Temperatur abgekühlt war, fingen Wasserdämpfe aus einem Rifs an demselben mit einem so heftigen Geräusch ausgetrieben zu werden, dafs dadurch die in der Nähe wohnenden Leute in Schrekken versetzt wurden. Als nun Perkins den Generator wieder bis zu derselben hohen Temperatur wie zuvor erhitzte, Wasser hinein prefste und die Maschine arbeiten liefs, so setzte sie, so lange der Generator die hohe Temperatur hatte, ihre Bewegung fort, ohne dafs durch den Rifs Wasser oder Dampf entwich, sobald er aber wieder bis zu einem gewissen Grade abgekühlt war,

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 435.

strömte der Wasserdampf mit derselben Gewalt wie das erstemal aus. Diese Erscheinung konnte möglicherweise dadurch erklärt werden, dafs das Metall, indem es sich bei der Abkühlung zusammenzieht, dadurch den Rifs mehr und mehr öffnet, und umgekehrt ihn beim Erhitzen schliefst; aber Perkins, der glaubte, dafs diese Erscheinung mit der bekannten Beobachtung im Zusammenhang stehe, dafs Wasser auf einer glühenden Metallfläche einen nur schwer und langsam verdunstenden Tropfen bildet, während es sich dagegen auf einer weniger heifsen ausbreitet und schneller verdunstet, erklärte, dafs sie durch eine Repulsion zwischen dem erhitzten Metall und dem Wasser oder dessen Gas entstanden sei, wodurch beide in einem gewissen, von der Temperatur abhängenden Abstand von einander entfernt gehalten würden, der aber immer grofs genug wäre, um das Eindringen des Wassers in die entstandene Oeffnung zu verhindern. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen, bohrte Perkins ein Loch von $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser in das Ende eines solchen Cylinders, woraus sein Generator besteht, und liefs auf diese Oeffnung eine starke eiserne, 3 Fufs lange Röhre von 1 Zoll äufserem und $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser befestigen und sie an dem freien Ende mit einem Hahn versehen. An das andere Ende des Generators befestigte er ein, erst bei 50 Atm. Druck (317 Kilogr. auf den Quadratzoll) sich öffnendes Sicherheitsventil, und an demselben Ende befand sich auch die Röhre, durch welche das Wasser, nach hinlänglicher Erhitzung, in den Generator gepumpt werden konnte. Er erhitzte nun den Generator so, dafs das Ende

mit der $\frac{1}{8}$ Zoll grofsen Oeffnung glühte, und pumpte dann das Wasser in den Generator. Der Dampf entwich bald durch das Sicherheitsventil. Er öffnete dann den Hahn an dem Ende der eisernen Röhre. Es entwich aber hierdurch nichts, sondern die Wasserdämpfe fuhren fort, von Zeit zu Zeit das Sicherheitsventil zu öffnen. Nun wurde das Feuer weggenommen, und als die Temperatur bis zu einem gewissen Grad gesunken war, wurden die Wasserdämpfe aus der gebohrten Oeffnung und dem daran befestigten Eisenrohr mit einer ungeheuren Gewalt ausgetrieben. Als das Metall bis zum Glühen erhitzt war, mufste es also das Wasser in einem Abstand abstofsen, welcher gröfser war, als der halbe Durchmesser des gebohrten Lochs, d. h. gröfser als $\frac{1}{16}$ Zoll, und erst als er so weit abgekühlt war, dafs das Wasser dem Metall wieder näher kommen konnte, wurde das Ausströmen durch die Oeffnung möglich, welches sich in einem gewissen Grade mit der Abkühlung vermehrte. Dafs dieses unerwartete Resultat, um als richtig erklärt angenommen werden zu können, eine ausführlichere Untersuchung erfordert, brauche ich wohl nicht zu bemerken.

d) Ausströmen der Gase durch feine Sprünge.

Schon vor längerer Zeit hatte Döbereiner beobachtet, dafs Wasserstoffgas, welches über Wasser in einer gläsernen Glocke, die einen Sprung bekommen hatte, aufbewahrt war, allmählig an Volum abnahm, während das Wasser in der Glocke bis zu 3 Zoll hoch über das äufsere Niveau stieg. Andere Gase in derselben Glocke zeigten nicht die nämliche Erscheinung. Dafs Wasserstoffgas, welches bei einem gewissen Druck mit weit gröfserer Schnelligkeit, als andere Gase, durch Oeffnungen und feine Röhren ausströmt,

durch einen Sprung dringen kann, der für andre Gasarten zu fein wäre, ist nicht schwer zu verstehen, dafs aber dieses Gas, ganz gegen die Gesetze der Schwere, durch diesen Sprung ging, sich dabei in der Glocke verdünnte und das Wasser sich darin hob, war nicht erklärt. Diese Erscheinung ist nun von Magnus *) ausgemittelt worden. Er hat gezeigt, dafs sie darauf beruht, dafs das Gas von dem Sprung, wie von einem porösen Körper, absorbirt wird; da es aber nun auf der Aufsenseite des Gefäfses mit einer anderen Gasart in Berührung ist, so dunstet es beständig aufsen ab, während der Sprung inwendig das entwichene Gas immer wieder ersetzt. Er versinnlichte diefs mit dem Beispiel an einer Glasröhre, die an dem einen Ende mit einer feuchten Blase zugebunden, mit Wasser gefüllt und umgekehrt in ein Gefäfs mit Quecksilber gestellt wird. Die Blase wird von Aufsen trocken und von Innen befeuchtet, so lange Wasser vorhanden ist, und das Quecksilber steigt in die Höhe, um den durch diese Verdunstung entstandenen Raum auszufüllen, bis endlich mechanische Ursachen die weitere Erhöhung der Quecksilbersäule verhindern.

Elasticität des durch Verbrennung von Pulver gebildeten Gases.

Durch Versuche, welche mit Abschiefsung von Kanonen angestellt wurden, deren Länge allmählig vom 21- bis 11fachen des Durchmessers verkürzt wurden, hat Hansteen **) die Elasticität des im Anzündungs-Augenblick des Schusses sich bildenden Gases bestimmt; er fand dieselbe bei einer 6pfündigen Kanone das eine Mal bei

*) Poggend. Annalen X. 153.

**) Jahrbuch der Ch. u. Ph. III. 237.

einer Ladung von 2½ Pfund Pulver = 2087 Atmosphären Druck, und das andere Mal bei Anwendung von nur 2 Pfund Pulver = 2311 Atmosphären. Die gröfsere Compression im letzteren Falle ist wahrscheinlich in einer vollständigeren Verbrennung des Pulvers begründet, und die ursprüngliche Elasticität des Gases scheint in einem umgekehrten Verhältnifs zur Quadratwurzel der Länge der eingeladenen Pulverpatrone zu stehen und scheint, nachdem die Kugel in Bewegung gesetzt worden ist, in einem gröfseren Verhältnifs, als nach dem Mariottschen Gesetz, abzunehmen, wovon jedoch ein grofser Theil der Abkühlung und dem Verluste durch das Zündloch und dem Spielraum der Kugel zugeschrieben werden kann.

Verbesserungen am Barometer.

Bohnenberger *) hat ein Normal-Barometer, und mehrere bei Verfertigung eines fehlerfreien Barometers nothwendige Umstände und Handgriffe beschrieben, und gezeigt, wie ein so beschaffenes Normal-Barometer (dessen Röhre sehr weit sein mufs, um den Einflufs der Capillarität zu vermeiden, und das also nicht portativ ist) zum Justiren von portativeren Barometern mit Röhren von geringerem Durchmesser anzuwenden ist.

Mittlere Barometerhöhe über der Meeresfläche.

Egen **) hat die Barometer-Beobachtungen von 14 verschiedenen Punkten zwischen dem mittelländischen Meere und Åbo (mehrere davon nach vieljährigen Beobachtungen) auf die mittlere Höhe bei 0° Temperatur und auf die Meeresoberfläche re-

*) Naturwissenschaftliche Abhandlungen. Tübingen 1827 I. 389.

**) Poggend. Annal. XI. 290.

reducirt, gesammelt und zusammengestellt; das mittlere Resultat davon ist 0m 7605, was nur um ½ Millemeter von dem von den französischen Physikern angenommenen Mittel abweicht. Diese einzelnen Mittel-Beobachtungen variiren zwischen 0,7576, zu Bergen gefunden, und 0,7629, dem mittleren Resultat von 48jährigen Beobachtungen zu Copenhagen.

Allgemeine Verhältnisse bei liquiden Körpern. Zusammendrückung von Flüssigkeiten.

Colladon und Sturm haben über die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten eine Untersuchung ausgeführt, welcher der von der französischen Akademie der Wissenschaften ausgesetzte Preis zuerkannt worden ist *). Sie wandten zu diesen Versuchen einen ähnlichen Apparat, wie Oerstedt (Jahresb. 1824. pag. 59.), aber mit einigen Modificationen an; auch haben sie die Compression bestimmt, welche das Glas erleidet, worin die zu prüfende Flüssigkeit eingeschlossen ist. Was die Ausführung aller dieser Versuche betrifft, so muſs ich auf ihre Abhandlung selbst verweisen. Die Zusammendrückbarkeit des Glases beträgt in der Längenrichtung für jede Atmosphäre 11 Zehnmilliontel, und also dem Volum nach 33 Zehnmilliontel. In dem Folgenden ist jede Atmosphäre gleich einer Quecksilbersäule von 0m,76 und die Temperatur +10°, wenn es nicht anders angegeben ist.

Quecksilber erleidet, bis zu 7 Atm. Druck, eine ungleichförmige und gröſsere Zusammendrükkung, als bei einem darüber gehenden Druck, dann aber bleibt sich die Zusammendrückung bei gleichem Druck gleich. Die Ungleichförmigkeit im Anfang scheint von der im Quecksilber, ungeach-

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 113. u. 225.

tet des Kochens desselben, zurückbleibenden Luft herzurühren. Die Versuche gingen bis zu 30 Atmosphären. Die scheinbare Zusammendrückung ist für eine Atmosphäre 1,73 Milliontel, und mit der für das Glas gemachten Correction ist die absolute 5,03 Milliontel.

Wasser: *a*) von Luft befreit, wird durch jede hinzukommende Atmosphäre bis zu 24, worüber hinaus die Versuche nicht getrieben wurden, um 48 Milliontel regelmäſsig zusammengedrückt, was nach der Correction für das Glas 51,3 Milliontel macht. *b*) Lufthaltiges Wasser dagegen giebt nicht mehr als 49,5 Milliontel absolute Zusammendrückung. Die Ursache liegt in der Interposition der Luft. Dieſs betrachten die Verfasser als einen Beweis, daſs die Luft in chemischer Verbindung in dem Wasser enthalten sei, was wohl weder in chemischer Hinsicht richtig, noch in physikalischer eine nothwendige Folge ist.

Alkohol wird durch zunehmenden Druck von Atmosphären in einem abnehmenden Verhältniſs zusammengedrückt, welches mit einer Verminderung in der Compressibilität durch $\frac{1}{30}$ für jede hinzugefügte Atmosphäre ausgedrückt werden kann. Seine scheinbare Contraction ist für jede Atmosphäre bei einem Druck von 2 Atmosphären 92,87 Milliontel, bei einem Druck von 9 Atmosphären 90,24 Milliontel, und bei einem Druck von 21 Atmosph. 85,86 Milliontel, was für die absolute Contraction 96,2, 93,5 und 89 Milliontel giebt.

Aether hat eine ähnliche abnehmende Compressibilität und variirt bei 0° Temperatur für jede Atmosphäre, bei einem Druck von 3 bis 24 Atmosphären, von 133 bis 122 Milliontel; und bei

+11° unter gleichem Druck von 150 bis 141 Milliontel.

Liquides Ammoniak, von ungefähr 0,9 spec. Gewicht und bei +20° ganz mit Ammoniakgas gesättigt, hat bei +10° eine Contraction von 38 Milliontel für jede Atmosphäre.

Salpeteräther hat eine ziemlich gleichförmige Zusammenziehung von 71,5 Milliontel für jede Atmosphäre bei +10°.

Essigäther variirt, von 1 bis 16 Atmosph., mit einer Contraction von 79,3 bis 71,3 Milliontel bei gleichen Temperaturen.

Chlorwasserstoffäther variirt ebenfalls; von 1 bis 3 ist die Contraction 85,9 Milliontel für jede Atmosphäre; von 6 bis 12 Atmosph. ist sie 82,25 Milliontel.

Essigsäure wird um 42,2 Milliontel für jede Atmosphäre zusammengedrückt.

Schwefelsäure wird um 32 Milliontel comprimirt. Die Zusammenziehung, welche die Säure zwischen 0° und 100° auf der Skala beim Erkalten um 1 Grad erleidet, ist gleich der durch 20 Atmosphären bewirkten Zusammendrückung.

Salpetersäure wird um 32,2 Milliontel für jede Atm. zusammengedrückt. Und endlich

Terpenthinöl um 73 Milliontel für jede Atmosphäre.

Bei diesen Compressions-Versuchen fanden sie, wie Oersted, dafs sich in Wasser keine bemerkbare Quantität freier Wärme entwickelt *), auch wenn sie es rasch einem Druck von 30 At-

*) Despretz soll gefunden haben, dafs Wasser bei rascher Compression mit 20 Atmosph. $\frac{1}{27}$ Grad erwärmt wird. Jahrb. d. Ch. u. Ph. III. 238.

mosphären aussetzten. Eben so verhält sich Alkohol. Aether gab sichtbarere Zeichen von Wärme-Entwickelung, weniger indessen beim langsamen Zusammendrücken, als wenn diefs durch einen starken Hammerschlag auf einen beweglichen Piston geschah. Auch auf das Vermögen die Electricität zu leiten, scheint ein höherer Druck keinen Einflufs zu haben. Diefs wurde durch Anwendung eines electromagnetischen Multiplicators ausgemittelt, indem man die Stellung der Nadel bei einem steigenden Druck beobachtete. Salpetersäure schien unter einem höheren Druck etwas weniger leitend zu sein, aber diesen Umstand kann man einer verhinderten Entwickelung ihrer Bestandtheile, die beim Durchgang der Electricität getrennt werden, zuschreiben.

Ueber die Compression des Wassers sind auch Versuche von Perkins mit einem bis zu 1000 Atmosphären gehenden Druck angestellt worden *). Die von ihm erhaltenen Resultate weichen sehr bedeutend von den vorhergehenden ab, und geben doppelt so grofse Compressionen und noch darüber für jede Atmosphäre. Perkins glaubte zu finden, dafs die Zusammendrückbarkeit des Wassers mit steigendem Druck abnehme, aber nachher wieder bei einem sehr hohen Druck mit diesem proportional werde. Da die Versuche von Colladon und Sturm mit denen von Oersted und Canton übereinstimmen, so hat man sehr Ursache, die Angaben von Perkins für unzuverläfsig zu halten, weil seine Methode, den Druck auf Atmosphären zu berechnen, wie die für die Dampfmaschinen, nicht den für solche Versuche

*) Poggendorff's Annalen IX. 547.

erforderlichen hohen Grad von Genauigkeit haben, den Colladon und Sturm erreicht haben, theils durch Messung der Höhe der Quecksilbersäule, theils durch Messung der Compression der Luft in einem mit der zu prüfenden Flüssigkeit eingeschlossenen Manometer.

Durchgehen von aufgelösten Stoffen durch feuchte Häute.

Im Jahresberichte 1824, pag. 198., habe ich der von Fischer in Breslau beobachteten Erscheinung erwähnt, daſs die Auflösung eines Metallsalzes oder einer Säure in Wasser, durch eine feuchte Blase in einem andern Gefäſs, in welchem sich, von Wasser umgebenes Eisen oder Zink befand, in die Höhe stieg, so daſs sich das Niveau allmählig in dem das Metall einschlieſsenden Gefäſse erhöhte, und ich suchte davon eine Erklärung zu geben, wie sie die Thatsache, so wie sie damals bekannt war, zu verlangen schien. Diese Erscheinung ist nachher der Gegenstand erneuerter Untersuchungen gewesen, die, wie es scheint, gleichzeitig in Deutschland von G. Magnus *), und in Frankreich von Dutrochet **), so wie später von Poisson ***) angestellt worden sind. Magnus hat diese Erscheinung auf eine andere Weise dargestellt.

A ist eine am unteren Ende mit einer feuchten Blase zugebundene Glasröhre, die bis B mit einer Flüssigkeit gefüllt ist und in einem weiteren Gefäſs CD steht, welches eine andere Flüssigkeit enthält, deren Niveau ee ist. Enthält die Röhre A eine

*) Poggend. Annal. X. 153.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 393.

***) A. a. O. Dutroch. u. Poiss. Abhandl. findet man zusammen in Poggend. Ann. XI. 134. 138.

Salzauflösung und das Gefäß CD reines Wasser, so erhöht sich allmählig das Niveau B, und zwar um so schneller, je größer die im Wasser in A aufgelöste Menge von Salz ist. Ist der Stand der Flüssigkeiten umgekehrt, so sinkt das Niveau B und ee steigt. Enthält A eine Auflösung von einem anderen Salz, als das in CD aufgelöste ist, so steigt das Niveau in der Flüssigkeit, welche im Verhältniſs zum Wasser die gröſste Quantität von Salz enthält, und die Salze vermischen sich so, daſs, obgleich die eine Auflösung vorzugsweise sich über die andere zu erheben scheint, doch auch die letztere in entgegengesetzter Richtung durch die Blase geht, bis das Gemenge auf beiden Seiten der Blase gleichförmig geworden ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist, nach der von Magnus gegebenen Erklärung, folgende: die Anziehung zwischen den Theilen einer Salzauflösung ist zusammengesetzt aus den gegenseitigen Anziehungen des Wassers und des Salzes und ihren Anziehungen zu ihren kleinsten Theilchen für sich; diese vereinigte Attraction ist also gröſser, als die Attraction zwischen den Partikeln des Wassers unter sich, woraus folgt, daſs reines Wasser durch die capillaren Canäle der Blase leichter gehen muſs, als die Salzauflösung. Wenn aber die Membran zwei Flüssigkeiten von einander trennt, die von so ungleicher Attraction zwischen ihren Theilchen sind, und die zu ihren Theilchen unter sich und zu der Membran Attraction haben, so folgt daraus, daſs sie mit ungleicher Kraft in die Poren der Membran eingezogen werden, und folglich im Verhältniſs hierzu mehr von der einen Seite nach der andern, als in umgekehrter Richtung einfliesſen müssen. Die

Abhandlung von Poisson giebt hiervon eine sehr einfache und klare Demonstration, auf die ich verweisen muſs. Dutrochet, der, vermuthlich ohne Kenntniſs von Fischer's früherer Angabe, diese Erscheinung bemerkte, hielt sie anfangs für eine dem organischen Gewebe eigenthümliche Eigenschaft, und belegte sie, um ihr mehr Aufmerksamkeit zu verschaffen, mit eigenen Namen, nämlich Endosmose und Exosmose; nachher bemerkte er indessen, daſs die Erscheinung auch bei dünnen, porösen, unorganischen Substanzen, wie z. B. Scheiben von Thonschiefer, dünnen Scheiben von gebranntem Thon u. s. w., statt habe; er hält sie aber nicht für eine Folge von Capillarität, sondern von einer noch unerforschten Wirkung der Electricität, und führt, als Beweis gegen Poisson an, daſs Eiweiſs und Wasser, in getrennten Schichten in einem Gefäſse zusammengebracht, sich in der Ruhe nicht vermischen, daſs dieſs aber geschehe, sobald eine Membran daswischen liege. Dieſs läſst sich indessen sehr gut daraus erklären, daſs das Eiweiſs eine sehr schwer flieſsende Flüssigkeit ist, die sich wohl langsam von selbst mit Wasser vermischt, wobei aber das Bestreben der Membran, die Flüssigkeit in ihren Poren in's Gleichgewicht zu setzen, die Bewegung beschleunigt.

Was dagegen das von Fischer zuerst beschriebene Phänomen betrifft, so scheint dabei eine ganz entgegengesetzte Richtung im Gang der Flüssigkeiten statt zu haben, denn bei Fischer's Versuch enthielt die Röhre A Wasser und ein hineingebrachtes Stück Zink oder Eisen, und das Gefäſs CD eine Säure oder ein vom Eisen oder Zink reducirbares Metallsalz, und hier erhöhte

sich in entgegengesetzter Ordnung das Wasser-Niveau in der Röhre. Magnus hat dieses Verhalten untersucht und gezeigt, dafs, wenn das eingebrachte Metall nicht bis zur Blase reicht, seine Gegenwart in dem zuvor erwähnten Verhältnifs nichts ändert, wenn es aber auf der Blase liegt oder sie sonst berührt, so erstreckt sich die Absetzung des reducirten Metalls durch die Blase hindurch, und diese steht nun auf beiden Seiten mit einem der beiden durch Contactselectricität entgegengesetzten electrischen Metallen in Berührung, wobei durch die electrische Vertheilung das Metall in der salzreicheren Flüssigkeit ausgefällt und Sauerstoff und Säure durch die Electricität zum Eisen oder Zink geführt werden, und daselbst bald eine Auflösung bilden, welche die Ursache der Erhöhung des Niveau's wird. Auf eine analoge Art möchte wohl auch die von Fischer bemerkte Thatsache zu erklären sein, dafs wenn die innere Flüssigkeit Wasser war, in das ein Metall gestellt wurde, und die äufsere eine freie Säure, das Niveau sich inwendig um so schneller und höher erhob, je electropositiver das eingesetzte Metall gegen die negative Säure war, d. h. je schneller sich in der Flüssigkeit ein Metallsalz bildete.

Elasticität fester Körper.

Lagerhjelm *) hat auf Kosten der Bruks-Societät Versuche über die Eigenschaften des Eisens angestellt, die zwar hauptsächlich die Ausmittelung der Frage bezweckten, welchen Einflufs die verschiedene Gewinnungsweise des Eisens auf

---

*) Försök att bestämma valsadt och smidt jerns täthet, jemnhet, smidbarhet och styrka. T. I. II. Stockholm 1827.

seine Güte, hinsichtlich seiner verschiedenen praktischen Anwendung, haben könne, die aber doch, da sie mit Genauigkeit angestellt worden sind, auch manches Resultat geben mufsten, welches auch in rein wissenschaftlicher Hinsicht von Intereses ist.

Die Metalle sind im Allgemeinen bekanntlich innerhalb gewisser Gränzen vollkommen *elastisch* und aufserhalb dieser Gränzen dehnbar. Wenn eine Metallstange mit einem Ende an einem unbeweglichen Gegenstand befestigt ist und am andern Ende eine Kraft die Stange zu verlängern sucht, so wird dieselbe um ein Gewisses verlängert, und zwar um so mehr, je gröfser die Kraft ist. So lange diese Kraft eine gewisse, von der Natur und dem Querschnitt der Metallstange abhängige Gröfse nicht übersteigt, nimmt die Stange, nach aufgehobener Wirkung der Kraft, vollkommen ihre frühere Länge wieder an. Wird aber die Kraft über diese Gröfse verstärkt, so nimmt die Stange nicht mehr ihre frühere Gestalt an, und sie bleibt ausgestreckt. Das Maximum von Kraft, welches sich anwenden läfst, ohne dafs das Metall sein Vermögen, auf die früheren Dimensionen zurückzukommen, verliert, ist das: was die *absolute Stärke* des Metalles ausmacht; und die Verlängerung, welche die Stange durch dieses Kraft-Maximum erleidet, und wodurch man also erfährt, wie viel die Stange ohne bleibende Streckung zu erleiden verlängert werden kann, wird ihre *Elasticitäts-Gränze* genannt. Innerhalb dieser Gränze sind die Metalle vollkommen elastisch, und ihr Widerstand wächst in demselben Grade, wie die auf sie einwirkende äufsere Kraft, welcher auch die Verlängerung der Stangen sehr nahe

proportional ist. Die Zahl, welche diefs Verhältnifs zwischen der Ausziehung und der zu ihr erforderlichen Kraft ausdrückt, wird *Elasticitäts-Coëfficient* oder *Elasticitäts-Modulus* genannt. Aufserhalb der Elasticitätsgränze bewirkt die äufsere Kraft eine bleibende Gestaltveränderung; das Metall verlängert sich in der Richtung, in welcher die Kraft wirkt, und sein auf dieser Richtung senkrechter Querschnitt nimmt in demselben Maafse ab. Diese Eigenschaft, welche auf eine Verschiebbarkeit der Theilchen hindeutet, macht die *Dehnbarkeit* der Metalle aus.

Die Aufsuchung des Zusammenhanges zwischen diesen Eigenschaften ist eine interessante Aufgabe in der physikalischen Moleculartheorie; sehen wir jetzt, welchen Beitrag die Lagerhjelmschen Versuche zur Lösung dieser Aufgabe geliefert haben.

Die Versuche wurden mit Eisenstangen, die ungefähr $\frac{1}{2}$ Decimalzoll im Durchmesser hielten, angestellt, und zwar auf vier verschiedene Weisen, nämlich durch Ziehen, Biegen, Drehen und Strecken. Die Beschreibung der verschiedenen Vorrichtungen, die hierbei zur Gewinnung scharfer Resultate angewandt wurden, möchten wohl schwerlich ohne Zeichnung zu verstehen sein, und mufs daher hier wegbleiben. Von diesen Methoden ist die der Ausziehung unstreitig die zuverlässigste, weil man durch sie das Verhältnifs zwischen der Verlängerung und der Kraft geradezu erhält, während dagegen dasselbe aus den drei übrigen Beobachtungsarten erst durch eine weitläuftige Berechnung zu erhalten ist. Lagerhjelm ist der erste, welcher diese directe Methode angewandt hat. — Die Verlängerungen sind

vermittelst eines Katerschen Stangenzirkels beobachtet worden.

Zu den merkwürdigsten Resultaten seiner Versuche gehört das: *daſs alle Arten von Eisen, sie mögen hart, weich oder brüchig sein, denselben Grad von Elasticität zu besitzen scheinen*, d. h. daſs alle Eisensorten, bei gleichen Dimensionen und *innerhalb der Elasticitäts-Gränze*, durch eine gleiche Kraft allemal eine gleiche Ausziehung erleiden. Zwar haben die Versuche bei verschiedenen Stangen kleine Ungleichheiten in dem Werthe des Elasticitäts-Coëfficienten zu erkennen gegeben; allein es ist schwer zu entscheiden, in wie weit dieſs nur von einer mangelhaften Homogenität der angewandten Eisenstangen herrührt. Der Coëfficient schwankte im Mittel nur zwischen 1033 und 1097.

Auch die Härtung scheint keinen Einfluſs auf die Elasticität zu haben. Es wurden nämlich zwei Stimmgabeln von gleichen Dimensionen und aus derselben Stahlsorte verfertigt, so daſs sie beim Anschlagen denselben Ton gaben. Als hierauf die eine gehärtet wurde, gab sie dessen ungeachtet denselben Ton wie die andere, was doch nicht geschehen konnte, wenn die Elasticität eine Veränderung durch den Härtungsproceſs erlitten hätte.

Man hat früher allgemein angenommen, daſs, innerhalb der Elasticitäts-Gränze, die Ziehkraft der durch sie bewirkten Ausziehung genau proportional sei. Lagerhjelm's Versuche haben, und wie es scheint ganz bestimmt, eine kleine *Variation* in dem *Elasticitäts-Coëfficienten* zu erkennen gegeben, so daſs, wenn man sich der Elasticitäts-Gränze nähert, die Ausziehung ein wenig geringer wird, als es nach dem angegebenen Ver-

hältnisse zu der Ziehkraft sein sollte. Diefs ist theils durch directe Ausziehungsversuche, theils durch Schwingungsversuche bewiesen worden.

In der *Elasticitäts-Gränze* haben die Versuche bedeutende Schwankungen gezeigt, eben so wie in der *absoluten Stärke*, welche beide zufolge der Beobachtungen einander nahe proportional sind, wie sie auch sein müssen, im Fall der Elasticitäts-Coëfficient nur unbedeutend variirt. Das harte Eisen besitzt eine gröfsere Elasticitäts-Gränze, als das weiche, eben so wie es auch eine gröfsere absolute Stärke besitzt, obgleich die Elasticität bei beiden wiederum gleich ist. Wenn eine Stange ausgestreckt wird, bleibt zwar ihre Elasticität unverändert, aber die Elasticitäts-Gränze ist bedeutend erweitert, und mit dieser hat auch die absolute Stärke zugenommen. Diefs ist die Ursache, weshalb ein Eisendrath, welcher durch einen Drathzug gegangen ist, im Verhältnifs zu seinem Durchmesser eine gröfsere Stärke besitzt, als geschmiedetes Eisen; eine Beobachtung, welche schon Seguin gemacht und zur Errichtung von weniger hängenden Eisendrath-Brücken angewandt hat.

Was die *Dehnbarkeit* betrifft, so hat Lagerhjelm als *Maafs* derselben die Kraft angenommen, welche erfordert wird, um eine Stange von gegebenen Dimensionen um ein gewisses Stück zu strecken. Dieses Maafs mufs natürlicherweise bei den verschiedenen Eisenarten sehr ungleich ausfallen. Als *Gränze* der Dehnbarkeit hat er die Verlängerung genommen, welche eine Stange ohne Zerreifsung ertragen kann. Zwischen dieser Gränze und der Elasticitäts-Gränze hat er ein sehr einfaches Verhältnifs beobachtet. Wenn

Δ das Stück ist, um welches die Stange beim Zerreifsen gestreckt wird, und C die Elasticitäts-Gränze derselben bezeichnet; so ist

$$C.\sqrt{\Delta} = \text{Constans.}$$

Wie zuvor bemerkt ist, scheint die Bereitungsart des Eisens keinen, oder wenigstens nur einen höchst unbedeutenden Einflufs auf die Elasticität desselben auszuüben; dagegen hat die Bereitungsart bestimmt einen Einflufs auf die absolute Stärke, auf die Homogenität und Dehnbarkeit des Eisens. Lagerhjelm's Versuche haben, hinsichtlich dieses für die Behandlung des Eisens so wichtigen Gegenstandes, mehrere bestimmte Resultate gegeben; es ist aber durchaus nöthig, sie in dem Werke selbst nachzusehen.

Lagerhjelm hat auch, bei dem Zerreifsen einer Eisenstange, eine merkwürdige Veränderung in dem specifischen Gewichte derselben bemerkt. Er fand nämlich, dafs das specifische Gewicht an der Stelle, wo die Stange abrifs, und wo also dieselbe verhältnifsmäfsig die gröfste Streckung erlitten hatte, geringer war, als an andern Stellen. Der Versuch wurde bei mehreren Stangen wiederholt und immer mit demselben Resultate. Im Mittel war das spec. Gew. bei dem ungestreckten Eisen $=7,821$, und an dem abgerissenen Ende $=7,777$. Diefs ist um so sonderbarer, weil an der Stelle, wo das Eisen abreifst, immer eine bedeutende Wärme-Entwickelung statt findet, und diefs voraussetzen liefse, dafs das Eisen hier dichter würde.

Poisson ist seinerseits durch eine mathematische Untersuchung dieses Gegenstandes auch zu dem Schlufs gekommen, dafs bei der Ausziehung eine Volumvergröfserung stattfinde, und zwar

dadurch, weil der Querschnitt des ausgezogenen Stücks sich nicht in dem Grade vermindert, in welchem die Längendimension zunimmt *). Poisson, welcher eine mathematische Formel zur Berechnung der Gröfse dieser Volumveränderung gegeben hat, stützt sich hiebei auf einen Versuch von Cagniard de la Tour, der aber nicht so entscheidend ist, wie der von Lagerhjelm.

Aufser den Versuchen über die Elasticität des Eisens hat Lagerhjelm auch die des *Kupfers*, *Silbers* und *Bleis* durch Schwingungen untersucht. Die Resultate dieser Versuche zeigen, dafs das Eisen ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mal elastischer ist als das Kupfer, $2\frac{1}{2}$ Mal elastischer als das Silber, und 10 Mal elastischer als das Blei.

Endlich hat Lagerhjelm bei diesen Metallen auch einen Vergleich angestellt zwischen dem direct erhaltenen Werth für ihre Elasticität und dem, welchen man aus dem akustischen Verhalten derselben ableiten kann **). Es ist nämlich bekannt, dafs die Schnelligkeit, mit welcher sich der Schall in einem Körper fortpflanzt, hauptsächlich auf dieser Elasticität beruht, so dafs man aus derselben die Fortpflanzungsgeschwindigkeit desselben durch eine einfache Formel berechnen kann, wenn man die geringe Beschleunigung vernachläfsigt, welche in der Schnelligkeit dadurch entsteht, dafs vermöge der Condensationen bei den Schallvibrationen etwas Wärme frei wird. Diese Beschleunigung kann hier um so eher vernachläfsigt werden, als sie bei den starren und flüssigen Körpern weit geringer ist, als bei den Gasen.

---

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 384.

**) K. Vetensk. Acad. Handling. für 1827.

Es ist ferner bekannt, daſs wenn eine Stange von einem starren Körper mit einem ihrer Enden befestigt und darauf in longitudinale Erzitterungen versetzt wird, die zur Vollbringung einer Schwingung nöthige Zeit genau derjenigen gleich ist, welche der Schall gebraucht, um die Stange der Länge nach zu durchlaufen. Aus dem Tone also, welchen die Stange in diesem Falle giebt, erhält man genau die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, und folglich kann man auch aus dem Tone der Stange die Elasticität derselben berechnen. Versuche über die Töne, welche mehrere starre Körper geben, wenn man sie in longitudinale Schwingungen versetzt, sind früher von Chladni und Savart angestellt worden, und unter andern haben sie auch diese Töne bei Eisen-, Kupfer- und Silberstangen untersucht. Der Vergleich, welchen Lagerhjelm zwischen der aus diesen Tönen berechneten, und der durch seine Versuche gefundenen Elasticität angestellt hat, zeigt eine so genaue Uebereinstimmung, wie man sie nur wünschen kann, und giebt zugleich einen kräftigen Beweis von der Richtigkeit der mathematischen Theorie der Schallfortpflanzung.

Lagerhjelm's Versuche geben, wenn man das Schiffspfund zur Gewichtseinheit und die Decimalquadratlinie zur Flächeneinheit annimmt, für das Eisen den Elasticitäts-Coëfficienten = 1070. Eine Berechnung von Savart's Versuche über die Töne von Eisenstangen geben denselben = 1033.

Beim Kupfer gaben Schwingungsversuche den Coëfficienten 695, die Berechnung der Savart'schen Tonversuche dagegen 677.

Beim Silber gaben Schwingungsversuche den Coëfficienten 443; aus der Berechnung der Chlad-

ni'schen Versuche über die Töne einer Silberstange findet man ihn =461.

Die folgende Tafel enthält die Elasticitäts-Coëfficienten mehrerer Körper, wie sie Lagerhjelm theils aus seinen und Anderer Versuchen über die Elasticität, theils durch Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls gefunden hat.

Stabeisen	1070	.. Lagerhjelm
Kupfer	686	.. Lagerhjelm
Gufseisen	658	.. Tredgold
Messing, gezogen	522	.. Savart und Chladni
Silber	443	.. Lagerhjelm
Glas	368	.. Chladni
Messing, gegoss.	325	.. Tredgold
Blei	118	.. Lagerhjelm
Wasser	108	.. Colladon u. Sturm.

Hienach scheint es also, dafs das Eisen zum wenigsten 10 Mal elastischer ist als das Wasser.

Metalloïde. Neue Methode Stickgas zu bereiten.

Soubeiran *) hat eine ganz einfache Bereitungsmethode des Stickgases angegeben, die darin besteht, dafs man ein Gemenge von 2 Th. Salpeter und 1 Th. Salmiak in einer Retorte erhitzt. Man erhält dabei ein Gemenge von Stickgas, Chlor, Salzsäure und salpetrichter Säure; wird dasselbe über Kalkmilch oder schwacher Kalilauge aufgefangen, so werden die letzteren Gase aufgenommen und das Stickgas rein erhalten.

Neue Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff.

Bei Zersetzung der phosphorichtsauren Salze, die ein Atom Krystallwasser enthalten, d. h. worin der Sauerstoff des Wassers halb so grofs wie der der Base ist, bildet sich eine eigene Art von Phos-

*) Journal de Pharmacie XIII. 332.

Phosphorwasserstoffgas, welches in seiner Zusammensetzung der Phosphorsäure proportional ist, welches sich nicht von selbst an der Luft entzündet, aber seinen Phosphorgehalt beim Verbrennen in offener Luft und durch seine zersetzende Einwirkung auf Metallsalze zu erkennen gibt. Es gelang Rose nicht, dieses Gas so rein zu erhalten, daſs sich seine Eigenschaften bestimmt ausmitteln lieſsen, und seine Selbstständigkeit auſser allem Zweifel gesetzt werden konnte. Es besteht aus $\bar{P}H^5$. Es sind eigentlich die Blei- und Zinnoxydulsalze, welche die zur Bildung dieses Gases nothwendige Zusammensetzung haben. Das Bleisalz z. B. besteht aus $\dot{Pb}^2\dddot{\bar{P}}+\dot{\bar{H}}$. Wird dieses Salz der trocknen Destillation unterworfen, so wird es so zersetzt, daſs sich die Hälfte davon in phosphorsaures Bleioxyd umwandelt, indem die phosphorichte Säure den ganzen Wassergehalt des Salzes zersetzt. Die andere Hälfte wird dann so zersetzt, daſs aus der phosphorichten Säure darin Phosphor frei wird, der sich mit dem Wasserstoff des Wassers vereinigt, während die Säure mit dem Sauerstoff desselben Phosphorsäure, und diese ein basisches Salz bildet. Dabei werden aus $5\dot{Pb}^2\dddot{\bar{P}}+\dot{\bar{H}}$, $2\dot{Pb}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}+2\dot{Pb}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}+\bar{P}\bar{H}^5$ gebildet, so daſs der geglühte Rückstand aus 2 Atomen neutralem und 2 Atomen basischem Salz besteht.

Brom. Fundorte desselben.

Der neue, zur Klasse der Salzbilder gehörende Körper, dessen Entdeckung, durch Balard, ich im vorigen Jahresb. p. 102. anzeigte, ist, auſser den dort angegebenen Arten des Vorkommens und Fundorten, von Kindt und Wöhler *), so

*) Poggend. Annalen X. 509.

wie von Kastner *) im Wasser der Ostsee, und von Hollunder **) in Begleitung von Jod in einem Zinkerz, welches bei Königshütte in Oberschlesien verarbeitet wird, und worüber das Weitere später in der mineralogischen Abtheilung angeführt werden wird, aufgefunden worden.

Darstellung des Broms.

Eine abgeänderte und vielleicht verbesserte Methode, aus der Mutterlauge von Salzquellen, die gewöhnlich Brommagnesium enthalten, welches beim Abdampfen, wie das Chlormagnesium, leicht zersetzt wird, Brom abzuscheiden, ist von Desfosses ***) angegeben worden. Er vermischt die eingekochte Salzlauge, nachdem das Kochsalz herauskrystallisirt ist, mit Kalkhydrat und kocht sie damit, um die Talkerde auszufällen, worauf sie filtrirt wird und sich ohne Verlust abdampfen läfst. Sie kann hierauf, nach gehöriger Concentration, entweder nach Balard's Methode mit Chlor und Aether behandelt oder mit Braunstein und etwas Salzsäure destillirt werden, wobei man an den Retortenhals eine langhalsige und künstlich abgekühlte kleine Vorlage anlegt, und die Operation unterbricht, sobald die Flüssigkeit aufkocht, wo sich sogleich der gefärbte Dampf zu zeigen aufhört.

Eigenschaften des Broms.

Balard hatte angegeben, dafs sich das Brom noch bei — 18° flüssig erhalte. Serullas †) und Liebig ††) haben angegeben, dafs es zwischen — 18° und 20° erstarre und hart werde,

*) Kastner's Archiv XII. 256.

**) A. a. O. 244.

***) Journal de Pharm XIII. 257.

†) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 96.

††) Jahrb. der Ch. u. Ph. I. 102.

so dafs es sich zerbrechen oder zerstofsen lasse. Liebig bestimmt seinen Krystallisationspunkt bei —25°. Er fand dasselbe blättrig krystallinisch und an mehreren Stellen von bleigrauem, metallischem Ansehen; bei —12° war es grofsentheils noch nicht wieder geschmolzen. De la Rive d. j. *) hat gefunden, dafs Brom die Electricität nicht leitet, dafs aber seine Auflösung in Wasser ganz gut leitet und dabei zersetzt wird, indem sich am +Drath Sauerstoffgas und am —Drath Wasserstoffgas entwickelt, ohne dafs sich Bromwasserstoffsäure bildet, was auch mit Jod, aber nicht mit Chlor der Fall ist, welches letztere Chlorwässerstoffsäure gibt. Wird eine Verbindung von Bromjod in Wasser aufgelöst, und der Entladung der electrischen Säule ausgesetzt, so geht das Jod zum negativen und das Brom zum positiven Pol, so wie diefs in Folge ihrer electrochemischen Verhältnisse geschehen mufs. Man sieht diefs leicht aus ihrer verschiedenen Wirkung auf Stärke, die von Jod blau, von Brom braungelb wird; löst man Bromjod in Stärke-Auflösung auf und läfst sie durch die Säule zersetzen, so wird die Flüssigkeit um den negativen Pol blau und um den positiven rothgelb.

Verkaufs-Preis vom Brom.

Die Schmedes'sche Apotheke in Kreutznach verkauft die Unze Brom für 3 Thaler 10 Gr. **), so dafs also dieser neu entdeckte Stoff für einen mäfsigen Preis in hinlänglicher Menge zu haben ist. Ganz gewifs wird er für die chemische Analyse von grofsem Werth, vorzüglich bei der exacten Analyse kohlenstoffhaltiger Metallverbindun-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 160.

**) Jahrbuch der Ch. u, Ph. III. 253.

gen, wie Gußeisen, Stahl u. dgl., wobei die Anwendung von Chlor so unbequem war, und die von Jod, wegen seiner geringen Sättigungscapacität, so kostbar, und hinsichtlich seiner starren Form auch mit Schwierigkeiten verknüpft, wenn man seine absolute Reinheit ohne nochmalige Sublimation bestimmen wollte.

Jod. Darstellung desselben.

Für die Ausziehung des Jods aus der Mutterlauge von Kelp hat Soubeiran *) eine, wie es scheint, sehr beachtungswerthe Verbesserung angegeben, durch deren Anwendung auch Mutterlaugen mit sehr geringem Jodgehalt benutzt werden können. Sie besteht darin, daß man das Jod durch schwefelsaures Kupferoxyd ausfällt; da aber dieses Metall die Eigenheit hat, kein Jodid, sondern nur ein Jodür zu bilden, so wird dabei die Hälfte vom Jod in der Flüssigkeit frei. Zur Ausfällung des frei gewordenen Jods wird die Flüssigkeit mit dem Kupfersalz im Ueberschuß und mit Eisenfeilspähnen vermischt, wodurch eine neue Menge von Jodür entsteht, das mit metallischem Kupfer niederfällt und von den überschüssigen Eisenfeilspähnen leicht abgeschlämmt werden kann. — Ich habe gefunden, daß diese etwas complicirte Ausfällung sich mit der größten Leichtigkeit auf einmal bewirken läßt, wenn man 1 Th. krystallisirten Kupfervitriol und 2¼ Th. gewöhnlichen Eisenvitriol auflöst, und von dieser Auflösung so lange in die Mutterlauge tropft, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Das Jodnatrium verwandelt sich dadurch in schwefelsaures Natron, während sich das Eisenoxydulsalz in neutrales schwefelsaures Oxydsalz auf Kosten einer Portion

*) Journ. de Pharm. XIII. 421.

Kupferoxyds oxydirt, dessen Kupfer sich mit der Portion Jod vereinigt, die bei Soubeiran's Versuch erst bei Zusatz von metallischem Eisen ausgefällt wird. — Das niedergefallene Kupferjodür wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, und kann nun entweder mit Schwefelsäure und Braunstein zersetzt werden, wobei jedoch mit dem Jod zugleich Wasser übergeht, oder mit Braunstein allein, auf die Weise, daſs das Gemenge in einer passenden Retorte mit Vorlage, die gewechselt werden kann, erhitzt wird. Zuerst geht Wasser über; nachdem dieſs aufgehört hat, wechselt man die Vorlage und erhitzt dann das Gemenge bis zu vollem Weiſsglühen. Das Kupfer oxydirt sich dann auf Kosten des Braunsteins und das Jod sublimirt sich in trockner Gestalt in der Vorlage. Statt des Braunsteins kann man auch Eisenoxyd nehmen. In der Retorte bleibt eine Verbindung der beiden Metalloxyde zurück.

Anfangs hatte man angegeben, daſs das Chlorjod in dem Grade alle Eigenschaften vom Brom habe, daſs man wohl Ursache habe, das Brom für eine ähnliche Verbindung zu halten. Vogel*) fand bei einer näheren Untersuchung hierüber, daſs sie sich allerdings in der Farbe, im Geruch und Löslichkeit im Wasser einander sehr ähnlich sind, daſs aber z. B. eine geringe Menge von schweflichter Säure die Auflösung des Chlorjods schwarzbraun färbt und Jod ausfällt, dagegen aber die Farbe der Bromauflösung ohne allen Niederschlag gänzlich vernichtet. Auch die kaustischen Alkalien und alkalischen Erden schlagen, in geringer Menge zugesetzt, Jod aus dem Chlorjod nieder,

*) Kastner's Archiv. X. 119.

verändern aber das Brom auf keine andere Weise, als daſs es durch eine hinreichende Menge Alkali's die Farbe gänzlich verliert. Letzteres ist zwar auch mit dem Chlorjod der Fall, aber erst nachdem durch geringeren Zusatz Jod ausgeschieden war.

Jodschwefel. Henry d. j. *) fand bei Versuchen mit dem Jodschwefel, daſs auſser der von Gay-Lussac entdeckten Verbindung, die aus 2 At. Jod und 1 At. Schwefel, SI^2, besteht, noch eine andere, weit bestimmter krystallinische entstehe, wenn man ein Atomgewicht von einem jeden zusammenschmilzt.

Fluor. Schon vor mehreren Jahren hat Kuhlmann einige Versuche über die Zusammensetzung der Fluſssäure angestellt, die er nun bekannt gemacht hat **). Er leitete Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über fluſssauren Kalk, welcher in einer Röhre von Platin glühte. Er wurde dadurch nicht zersetzt und keine Spur von Fluſssäure entwickelt; als er aber den Dampf von wasserhaltiger Schwefelsäure über den glühenden Fluſsspath leitete, wurde er sehr leicht zersetzt. Das Resultat dieses Versuchs gehört natürlicherweise zu denjenigen, welche, bei der Frage über die Natur der Fluſssäure, für die Meinung sprechen, daſs die Fluſssäure eine Wasserstoffsäure sei, und welche jetzt die am allgemeinsten angenommene zu sein scheint.

Kohlenstoff. Zersetzung von Kohlenwasserstoff durch verminderten Druck. Gordon ***) hat die sonderbare Erschei-

*) Journ. de Pharm. XIII. 404.

**) Bulletin univers. des Sciences. Scienc. math. Juill. 1827. pag. 70.

***) The quaterly Journal of Scienc. I. 204.

nung angegeben, dafs das zur Gasbeleuchtung angewandte Gas, wenn es aus einer feinen Oeffnung aus einem Gefäfse strömt, in welchem es mit einer Pression von 27 bis 30 Atmosphären zusammengedrückt ist, auf ein dagegen gehaltenes Papier einen schwarzen Rufs absetzt, welcher keine reine Kohle, sondern eine fein zertheilte, pechartige Substanz ist, wie die, welche sich bei der trocknen Destillation bildet. Es ist nicht ausgemacht, ob sich diese Substanz aus dem Gase in Folge seiner Zersetzung absetzt, oder ob sie Rauch ist (denn sie ist im Rufs enthalten), welcher sich in dem comprimirten und also schwereren Gase langsamer absetzt. Diese Erscheinung verdient auf jeden Fall eine nähere Untersuchung.

Jodkohlenstoff.

Im Jahresb. 1825 p. 84. erwähnte ich eines von Serullas entdeckten Körpers, den er aus Jod, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt glaubte, und von dem Taddei zu zeigen suchte, dafs er Jodkohlenstoff ohne Wasserstoff sei. Diese Substanz hatte eine um so gröfsere Aufmerksamkeit gewonnen, da Faraday eine ähnliche Verbindung mit anderen Eigenschaften, aber von ganz derselben Zusammensetzung, wie sie Serullas angab, entdeckt hatte. Diefs ist nun durch einige Versuche von Mitscherlich *) in's Klare gebracht worden; derselbe hat bewiesen, dafs dieser Körper Jodkohlenstoff ist. Man erhält ihn durch Vermischen einer Auflösung von Natron- oder Kalihydrat in Alkohol mit einer Auflösung von Jod in Alkohol. Das Alkali wird durch den Wasserstoff des Alkohols reducirt und in Jodkalium oder Jodnatrium verwandelt, wäh-

*) Poggend. Annalen XI. 163.

rend sich der Kohlenstoff des Alkohols mit einem anderen Antheil Jod zu Jodkohlenstoff verbindet. Wird dieser Körper bei einer höheren Temperatur mit Kupfer, Eisen oder Quecksilber behandelt, so bekommt man ein Gemenge von einem Jodmetall mit Kohle, und es entwickelt sich kein Wasserstoffgas oder wasserstoffhaltiges Product. Wird er mit Quecksilberchlorür vermischt und destillirt, so geht die Flüssigkeit über, welche Serullas durch Behandlung dieser Substanz mit Chlorphosphor erhielt (Jahresb. 1826, p. 65.), und die also ebenfalls nur Jodkohlenstoff ist.

Bromkohlenstoff.

Serullas hat gefunden *), daſs wenn man in ein cylindrisches Glasgefäſs 2 Th. Brom bringt, und hierzu nach und nach 1 Th. krystallinischen Jodkohlenstoff fügt, sie sich mit heftiger Wärme-Entwickelung und Zischen zersetzen, indem sich Bromkohlenstoff und Bromjod bilden. Letzteres ist in Wasser löslich, und der Bromkohlenstoff kann vermittelst einer schwachen Kalilauge von überschüssigem Brom befreit werden. Er ist farblos, schwerer als Wasser, erstarrt bei +5° bis 6°, und wird hart und krystallinisch wie Campher. Er hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, ätherartigen Geruch und süſsen Geschmack, welchen er auch dem Wasser, worin er etwas auflöslich ist, mittheilt. Er ist sehr flüchtig.

Serullas fand ferner, daſs Brom das ölbildende Gas condensirt, und damit ein süſsschmekkendes, ätherartiges Product bildet, welches dem vorhergehenden so ähnlich ist, daſs sie Serullas für identisch hält, was jedoch wahrscheinlich unrichtig ist.

*) Annales de Ch. et de Ph. XI. 163.

Chlorcyan.

Serullas hat eine Untersuchung über die Verbindung angestellt, die zuerst von Berthollet entdeckt, nachher von Gay-Lussac näher beschrieben, und anfangs oxydirte Blausäure, nachher Chlorcyansäure und zuletzt Chlorcyan genannt worden ist *). Die Darstellung derselben gibt Serullas folgendermaſsen an: In eine gröſsere, mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt man gepulvertes Cyanquecksilber, und zwar 1,5—1,6 Gramm auf 10 C.Zoll Gas, befeuchtet es mit Wasser zu einer breiigen Masse (denn in trockner Gestalt findet keine Einwirkung statt), und stellt das Ganze an einen dunkelen Ort, weil im Tageslichte andere Producte entstehen. Nach 10 bis 12 Stunden ist die Zersetzung vor sich gegangen, die Hälfte des Chlorgases hat sich mit dem Quecksilber vereinigt und die andere Hälfte mit Cyan. Die neue Verbindung ist gasförmig und nimmt den Raum des Chlorgases ein. Man kühlt nun die Flasche in einem Gemenge von 2 Th. Eis und 1 Th. Kochsalz ab, wodurch sich das Chlorcyangas auf die innere Seite des Glases in Krystallen condensirt. Um nun das anfangs zugesetzte Wasser zu fixiren, setzt man Chlorcalcium in kleinen Antheilen hinzu, verschlieſst dann die Flasche wieder und nimmt sie heraus, so daſs sich die Masse wieder erwärmt, wobei das Kalksalz das Gas trocknet, welches man, nach mehrtägiger Einwirkung, wieder zum Krystallisiren abkühlt; man gieſst dann abgekühltes Quecksilber in die Flasche und versieht diese mit einem Kork und einer Gasleitungsröhre. Hierauf erwärmt man die Flasche gelinde, wodurch das Chlorcyan wie-

*) A. a. O. XXXV. 291. 337.

der gasförmig wird und als Gas über Quecksilber aufgefangen werden kann. — Die Behandlung mit Chlorcalcium scheint vereinfacht werden zu können, wenn man, nach der ersten Condensation des Gases, abgekühltes Quecksilber eingiefst und das Gas dann durch eine Glasröhre leitet, die eine Strecke weit mit grob gestofsenem Pulver von Chlorcalcium angefüllt ist.

Dieses Gas hat folgende Eigenschaften: Es ist farblos, hat einen unerträglichen, stechenden Geruch, reizt die Augen zu Thränen, und erregt an verwundeten Stellen der Haut Schmerzen. Bei —18° schiefst es in langen, durchsichtigen Nadeln an, und hat dann, nach dem geringen Geruch dieser Krystalle zu urtheilen, eine sehr geringe Tension. Bei —12°—15° schmelzen sie, und bei +20° kann ihr Gas vermittelst eines Drucks von 4 Atmosphären zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit comprimirt werden. Das Gas ist in Wasser auflöslich, welches sein 25faches Volum davon aufnimmt; Alkohol absorbirt dieses Gas fast augenblicklich und nimmt sein 100faches Volum davon auf; Aether dagegen nur 50 Volumen. Von Wasser wird es nicht zersetzt und durch Kochen läfst es sich aus dieser Auflösung austreiben, ein Umstand, der zur Isolirung des Gases anwendbar ist, und dessen sich auch schon Gay-Lussac bediente. Die Auflösung fällt nicht das salpetersaure Silber. Es wird von Salzbasen absorbirt und davon zersetzt, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach so, wie sich damit jeder seiner Bestandtheile für sich verhalten haben würde. Setzt man zu einer Auflösung von Chlorcyan zuerst ein Eisenoxydulsalz, darauf Kali und zuletzt eine Säure, so färbt sich die Flüssigkeit

grün. Es war diese Reaction, an welcher man schon gleich anfangs die damals so genannte oxydirte Blausäure erkannte. Man darf nicht mit dem Zusatz von Kali anfangen, weil sonst das Chlorcyan zersetzt wird. Das Jodcyan verhält sich ähnlich, aber bei diesem kann man das Alkali zuerst zusetzen. Nach der Analyse von Serullas besteht das Chlorcyan aus einem Atom von jedem Element, CN+Cl, was auf 100 Th. 57,29 Chlor und 42,71 Cyan macht. Die Auflösungen des Chlorcyans wirken auf Thiere wie Gifte.

Setzt man, bei der Bereitung des Chlorcyans, die Flasche, statt sie vor dem Tageslicht zu schützen, dem directen Sonnenlicht aus, so geht die Zersetzung schon in 2 bis 3 Stunden vor sich, besonders wenn man dem Cyanquecksilber etwas mehr Wasser, als oben angegeben wurde, zusetzt. Es bildet sich dann ein ölartiger Körper, der sich auf dem Gase condensirt, herabfliefst, und sich unter der Salzauflösung ansammelt; man sammelt ihn und wäscht ihn mit destillirtem Wasser. Dieses Oel ist gelb und riecht wie Chlorcyan; es ist in Wasser nicht auflöslich, ist giftig, aber weniger als Chlorcyan, gibt mit Eisensalzen kein Grün, wird von Alkohol aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt; aber das Gefällte ist nun nicht mehr dasselbe Oel, sondern bildet nun eine krystallinische, campherartige Substanz, die durch Zersetzung des Oels durch das Wasser entstanden ist. Dasselbe geschieht, wenn das Oel einige längere Zeit unter Wasser bleibt, wobei ein Gemenge von 3 Th. Stickgas und 1 Th. Kohlensäuregas weggeht, während sich dieselbe krystallinische Substanz, die von Wasser aus der

Alkohol-Auflösung gefällt wird, bildet. — Was dieses Oel eigentlich ist, läſst Serullas unentschieden. Seine Versuche zeigen, daſs es entweder betrachtet werden kann als Chlorcyan mit gröſserem Chlorgehalt, da es sich auch eben so gut bildet, wenn ein Gemenge von Chlorcyangas und Chlorgas in feuchtem Zustand dem Sonnenlichte ausgesetzt wird; oder als ein Gemenge von Chlorstickstoff mit Chlorkohlenstoff, letzterer aufgelöst in ersterem, wodurch dieser seine explodirende Eigenschaft verloren hat, gleich wie dieſs bei Vermischung von Schwefelkohlenstoff mit Chlorstickstoff der Fall ist. Die letztere Meinung hat Serullas als die wahrscheinlichere angenommen, obgleich die giftigen Eigenschaften des Oels einen Cyangehalt darin anzeigen könnten. Er hat gezeigt, daſs die zersetzende Wirkung des Wassers darin besteht, daſs ein Theil Chlorkohlenstoff Wasser zersetzt, Kohlensäuregas bildet, und so viel Wasserstoff entwickelt, daſs der Chlorstickstoff davon vollständig in Salzsäure und Stickgas verwandelt wird. Hierdurch entsteht das Stickgas und Kohlensäuregas. Ein Theil des auf diese Weise frei werdenden Chlorkohlenstoffs nimmt feste Form an; zugleich aber bildet sich eine flüssige, saure Verbindung von Chlorwasserstoff und Chlorkohlenstoff von scharfem und stechendem Geruch. Man erhält sie für sich, wenn man das Oel über ein Gemenge von Chlorcalcium und Marmorstückchen destillirt, wobei unter starker Gasentwicklung zuerst diese saure Flüssigkeit übergeht und hierauf krystallisirter Chlorkohlenstoff sich sublimirt. Wird erstere noch einmal destillirt, so läſst sie noch eine Portion krystallinischen Chlorkohlenstoff zurück. Diese Flüssigkeit

ist farblos, süfslich und im Wasser unauflöslich, welches zwar nach längerer Zeit etwas Salzsäure auszieht, während etwas Chlorkohlenstoff anschiefst; aber selbst durch Digestion mit Kali kann nicht der stechende Geruch und sein Gehalt an Chlorwasserstoff weggenommen werden. Auf Papier bewirkt es einen schnell verschwindenden Fettfleck. Serullas hat diese Substanz nicht so genau untersucht, als sie es zu verdienen scheint. Wird ihr Dampf über erhitztes Kupfer geleitet, so bildet sich Chlorkupfer, Kohle und Kohlenwasserstoffgas, welches letztere er von eingemengter Salzsäure herleitet. Sie scheint in der That eine noch unbekannt gewesene Verbindung von Chlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff zu sein, denn es ist nicht einzusehen, warum eine blofse Einmengung von Chlorwasserstoffsäure nicht von dem Marmor, worüber die Substanz destillirt wurde, sollte absorbirt oder von Wasser ausgewaschen werden. Serullas dagegen scheint diese Substanz hauptsächlich als eine flüssige Verbindung von Chlor und Kohlenstoff zu betrachten.

Bei den zur Hervorbringung des Chlorcyans angestellten Versuchen, bekam Serullas noch einige andere, aber nur unvollständig ausgemittelte Resultate, die ich in der Kürze angeben will. *a*) Wird feuchtes Cyangas und Chlorgas (die trocknen Gase wirken nicht auf einander) dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich, aufser dem oben erwähnten gelben Oel, noch ein fester, harter, in Wasser unlöslicher Körper, der aromatisch riecht, sich in Alkohol und Aether auflöst, und weder Chlorkohlenstoff, noch einer der Chloräther ist. *b*) Leitet man im Dunkeln einen grofsen Ueberschufs von feuchtem Chlorgas in

Cyanwasserstoffsäure, so wird diese zersetzt, es bildet sich Salmiak, Kohlenoxyd und Kohlensäure, aber zugleich entsteht ein in Wasser unlöslicher fester Körper, der einen stechenden, unangenehmen Geruch hat, in Alkohol löslich ist, und, der, nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser, nach dem Trocknen an der Luft Salzsäure entwickelt. Er ist von dem vorhererwähnten verschieden. Serullas will dieselben zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung machen.

Bromcyan.

Eine dem Chlorcyan analoge Verbindung bildet auch das Brom. Dieses Bromcyan stellt Serullas *) auf folgende Weise dar: in eine kleine Retorte, deren Kugel man abwärts und in ein Gemenge von Salz und Eis, oder wenigstens in mit Eis gemengtes Wasser hält, werden zuerst 2 Th. Cyanquecksilber, und hierauf 1 Th. Brom gebracht. Beide wirken mit großer Heftigkeit und Erwärmung auf einander, wodurch anfangs Brom verflüchtigt wird, welches aber bald wieder zurückfließt. Es bildet sich hierbei Bromquecksilber und Bromcyan, welches letztere in dem Retortenhals höher herauf krystallisirt. Nachdem alle Einwirkung beendigt und die Farbe des Bromgases verschwunden ist, fügt man an die Retorte, nachdem man sie aus der Kältemischung genommen hat, eine Flasche, die stark abgekühlt wird, während man durch gelinde Wärme das Bromcyan aus der Retorte treibt. Es krystallisirt dann in der Flasche in farblosen, durchsichtigen Würfeln, und zuweilen auch in langen Nadeln. In seinen äußeren Eigenschaften hat es mit dem Jodcyan große Aehnlichkeit, ist aber flüchtiger und

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 100.

von durchdringenderem Geruch. Bei +15° wird es gasförmig. Es ist sowohl in Wasser als Alkohol leichter als Jodcyan auflöslich. Nach Serullas wird es von Kali in, wie er es nennt, Hydrocyanate und Hydrojodate de potasse verwandelt, ohne dafs er angibt, was, nach seiner Ansicht, aus dem Sauerstoff des Wassers wird, oder aus dem des Kali's, wenn man diese Substanzen Cyankalium und Bromkalium nennt. Uebrigens bemerkt er, dafs das Bromcyan sehr giftig sei, und dafs die Versuche damit, wegen seiner Flüchtigkeit, ein beständiges Uebelbefinden bei ihm verursachten.

Neues Gas aus Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff.

Im Zusammenhang hiermit will ich eine Angabe über eine neue, aus Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Gasart anführen, die von Thomson entdeckt sein soll *). Sie wird erhalten, wenn Holzspiritus (die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene alkoholähnliche Flüssigkeit. Jahresb. 1826. p. 258.) durch Salpetersäure und Salzsäure zersetzt wird. Es entweicht dabei ein Gasgemenge, welches, nach Thomson, aus 0,63 Stickstoffoxydgas, 0,08 Stickgas und 0,29 von dem neuen Gase besteht. Sein spec. Gewicht ist 4,1757, und es besteht aus 2 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 3 At. Chlor; Thomson nennt dasselbe *Sesquichloride of carbohydrogen*. Von dieser Entdeckung gilt dasselbe, was ich schon mehrmals von den Arbeiten dieses Chemikers sagte, dafs sie zuvor von Anderen geprüft werden mufs, bevor sie als richtig anzunehmen ist.

Säuren. Schwefelsäure, wasserfreie Schwefelsäure und Schwefel.

Ueber die schon längst bekannte Eigenschaft

*) Phil. Magaz. and. Annl of. Phil. II. 152.

der wasserfreien Schwefelsäure, Schwefel aufzulösen und damit verschieden gefärbte Auflösungen zu bilden, ist eine nähere Untersuchung von Wach angestellt worden *). Nach seiner Bestimmung gibt 1 Th. Schwefel mit 10 Th. wasserfreier Schwefelsäure, bei Abhaltung der Luftfeuchtigkeit, blaue Säure, 1 Th. Schwefel mit 6,66 Th. Säure eine grüne, und 1 Th. Schwefel mit 5 Th. Säure eine klare, braune Auflösung, die keinen Schwefel mehr auflöst. Da der Schwefel in der blauen Auflösung noch einmal so viel Schwefelsäure als in der braunen aufnimmt, so sollte man vermuthen, dafs 1 Th. Schwefel auf 7,5 Th. Säure das richtige Verhältnifs für die grüne sei, aber Wach hat die Versuche nur mit 1 : 8 und 1 : 6,66 gemacht. Bei dem ersteren Verhältnifs war die Flüssigkeit beim Durchsehen blau, und bei auffallendem Licht blaugrün. Wenn diese Verhältnisse mit einiger Sicherheit bestimmt worden sind, so folgt daraus, dafs die braune Flüssigkeit aus $S + 2\dddot{S}$, und die blaue aus $S + 4\dddot{S}$ besteht. Die grüne ist entweder $S + 3\dddot{S}$, oder nur ein Gemenge der beiden anderen. Diese Auflösungen bleiben noch bei —18° flüssig. Als er sie in ähnliche gebogene Röhren einschlofs, wie sie Faraday bei seinen Gascondensationsversuchen gebrauchte, und sie allmählig bis zu +80° erhitzte, während der leere Theil der Röhre künstlich abgekühlt wurde, so zersetzten sie sich, und es bildeten sich in der blauen Flüssigkeit, die braun wurde, zwei Schichten, von denen die obere, gelbe, überdestillirte, und die nun braune Masse,

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XX. 1.

Masse, nebst etwas Schwefel zurückliefs. Das Ueberdestillirte war eine Verbindung von schweflichter Säure mit wasserfreier Schwefelsäure, welche noch nicht bei —18° fest wurde. Als er eine Auflösung von 1 Th. Schwefel in 20 Th. Säure destillirte, erhielt er dasselbe Resultat, aber aus der condensirten schweflichten Säure schossen bei —18° schöne, blendend weifse Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure an. Bei der Destillation der braunen Säure, trennte sich die Masse ebenfalls in zwei Schichten, und es ging schweflichte Säure, ohne alle Einmengung von wasserfreier Schwefelsäure, über. — Den bei allen diesen Versuchen zurückgebliebenen, braunen Rückstand hat Wach nicht untersucht, er vermuthet aber, dafs er wasserhaltige braune Schwefelsäure sei, in welchem Fall seine wasserfreie Säure ziemlich unrein gewesen sein mufs, und das angeführte Atomverhältnifs nicht die geringste Zuverlässigkeit haben kann. — Aufserdem hat er das Verhalten des Jods zur Schwefelsäure untersucht, und, mit Bussy, gefunden, dafs die Säure Jod auflöst, wodurch sich eine braune, zähe Masse bildet, die mit mehr Schwefelsäure schön grün wird und eine krystallisirte Verbindung bildet, die bei +30° flüssig ist. Diese letztere Verbindung wurde von 1 Th. Jod und 10 Th. Säure erhalten. Zwischen der braunen und der grünen Verbindung besteht noch eine tief dunkelblaue. Wird die Jodauflösung destillirt, so entsteht keine schweflichte Säure, und die Säure läfst sich gröfstentheils vom Jod abdestilliren, worauf letzteres sublimirt.

Den Schmelzpunkt der wasserfreien Schwefelsäure betreffend, so hält ihn Wach für höher, als man früher annahm, und bestimmt ihn zu

$+75^{\circ}$, während dagegen Bussy fand, dafs die flüssige Säure nicht mehr bei $+25^{\circ}$ erstarrte, sondern dazu bis $+18^{\circ}$ abgekühlt werden mufste.

Wasserhaltige Schwefelsäure mit Tellur und Selen.

Bei diesen Verbindungen eines einfachen Körpers mit einer Säure, entsteht immer die Frage, wie man eine solche Verbindung zu betrachten habe. Wach bemerkt, dafs der Schwefel in der braunen Auflösung zum Sauerstoff in demselben Verhältnifs, wie in der schweflichten Säure steht, und dafs man also zwei Verbindungen in demselben Verhältnisse, aber mit ganz verschiedenen Eigenschaften, habe. Zur Ausmittelung dieser Frage haben sehr interessante Versuche von Magnus beigetragen. Er fand nämlich, dafs das mit dem Schwefel so nahe verwandte Selen und Tellur mit ersterem die Eigenschaft gemein haben, von Schwefelsäure, und sogar schon von concentrirter wasserhaltiger, aufgelöst zu werden, und zwar Selen mit einer schön grünen, und Tellur mit einer schön carmoisinrothen Farbe, ohne dafs sich die Säure bei der Auflösung zersetzt, und aus dieser Auflösung werden sie durch Wasser in nicht oxydirtem Zustande wieder niedergeschlagen. Diese Auflösung dieser Basenbilder in Schwefelsäure ist in sofern merkwürdig, als wir früher nach den gemachten Erfahrungen annahmen, dafs sich einfache brennbare Körper nicht mit oxydirten verbinden konnten, wiewohl schon die Auflösung der Salzbilder in Wasser hiervon eine Ausnahme zu machen anfing. Diese lassen sich wahrscheinlich ebenfalls mit der Schwefelsäure vereinigen, wie wir es schon beim Jod gesehen haben. — Da das in diesen Fällen von der

---

*) Poggend. Annal. X. 491.

Schwefelsäure Aufgelöste von Wasser wieder unverändert gefällt wird, und da, nach dem längst bekannten Versuche von **Schweigger**, in einem Gefäſse, worin blaue oder braune, wasserfreie Schwefelsäure mit concentrirter wasserhaltiger zusammengestellt wird, die wasserfreie Säure von dem Schwefel gänzlich abdunstet und diesen wieder isolirt zurückläſst, während sich die wasserhaltige Säure wieder in rauchende umwandelt, so ist aus allen diesen Umständen zu ersehen, daſs die Verbindung der Säure mit dem Schwefel, Selen und Tellur zu derselben Klasse von Verbindungen gehört, welche wir Auflösung nennen, und die bestimmt in einer anderen Verbindungsweise besteht, als die sogenannte chemische Vereinigung ist; so wie es z. B. eine andere Verbindungsweise ist, wenn krystallisirtes Chlorcalcium und Schnee zu einer flüssigen Auflösung zusammenschmelzen, als wenn Chlorcalcium in wasserfreiem Zustand Krystallwasser aufnimmt.

Magnus hat gezeigt, daſs diese Auflösungen bei einer gewissen niedrigeren Temperatur unverändert aufbewahrt werden können, so lange zu der Säure keine Feuchtigkeit kommt, weil sich sonst, wie es mit der Verbindung der wasserfreien Säure mit Schwefel der Fall ist, schweflichte Säure entwickelte und das Aufgelöste sich oxydirt. Dasselbe geschieht bei Erhöhung der Temperatur. So lange keine Oxydation statt gefunden hat, wird durch Wasser das Tellur mit dunkelbrauner, und das Selen mit rother Farbe gefällt; hat sich ersteres zu oxydiren angefangen, so wird zugleich eine entsprechende Quantität Oxyd gefällt.

Salpetersäure, ihr Wassergehalt.

Bekanntlich entspricht der Wassergehalt der

Salpetersäure nicht, wie es mit wasserhaltigen Säuren gewöhnlich der Fall ist, den neutralen salpetersauren Salzen, sondern diese Säure braucht mehr Wasser. Phillips *) hat dieses dadurch zu bestimmen gesucht, daſs er Salpeter mit doppelt so viel Schwefelsäure, als zu seiner Zersetzung nöthig ist, destillirte, indem er sich vorstellte, daſs das Wasser, welches die Schwefelsäure mehr enthält, als die Salpetersäure bedurfte, bei einer gemäſsigten Hitze in dem zweifach schwefelsauren Kali bleiben werde. Auf diese Weise erhielt er eine wenig gefärbte Säure, deren Gewicht, von 70 Th. Salpeter und 70 Th. Schwefelsäure von 1,8442 spec. Gew., 46,13 Th. betrug, und die 1,5033 spec. Gewicht hatte. Das in der Retorte zurückgebliebene Salz wog 92,87 Th. und enthielt also noch Wasser; der Verlust von entwichenem Gas war 1 Th. Die erhaltene Säure wurde mit Wasser und einer abgewogenen Menge kohlensauren Kalks vermischt, und so nach der Menge von aufgelöstem kohlensauren Kalk ihr Gehalt an wasserfreier Säure berechnet. Auf diese Weise fand er 80,16 Th. Säure und 19,84 Th. Wasser, was vollkommen mit dem Verhältniſs übereinstimmt, daſs sich 2 At. Säure mit 3 At. Wasser verbunden haben, $=3\dot{H}+2\dddot{N}$, und auch nahe mit dem übereinkommt, was Ure in den von ihm schon vor längerer Zeit herausgegebenen Tabellen über den Wassergehalt der Salpetersäure von verschiedenem spec. Gewicht gefunden und angegeben hat.

Reagens auf Salpetersäure.

Im Allgemeinen fehlen uns für die Salpetersäure ähnliche empfindliche Reagentien, wie wir

*) Phil. Mag. and Ann. of Ph. II. 429.

sie für die meisten übrigen Säuren haben. Die bekannte Art von Wollaston, die auf Salpetersäure zu untersuchende Probe mit Blattgold und Salzsäure zu vermischen, macht es zugleich möglich, aus der Menge des aufgelösten Goldes die der Salpetersäure zu bestimmen. Liebig *) hat eine andere Methode bekannt gemacht, welche zwar nicht diesen letzteren Umstand zuläfst, die aber übrigens sehr empfindlich ist; sie besteht darin, das man das zu prüfende Salz, im Fall es nicht schon aufgelöst ist, auflöst und mit Schwefelsäure vermischt, in welcher Indigo aufgelöst ist, worauf man das blaue Gemenge bis zum Kochen erhitzt; die Farbe des Indigo's wird dann durch die Salpetersäure sogleich zerstört und die Flüssigkeit wird gelb. $\frac{1}{240}$ Salpetersäure läfst sich auf diese Weise entdecken, und setzt man zugleich noch Kochsalz zu, so wird die Flüssigkeit von $\frac{1}{500}$ Salpetersäure gelb.

Bereitung der Blausäure.

Von Gautier **) ist eine wohlfeilere Methode, die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure zu bereiten, angegeben worden. Man glüht Cyaneisenkalium in einem verschlossenen Gefäfse bis zur Zerstörung des Cyaneisens, zerkleinert die Salzmasse, rührt sie mit ganz wenig Wasser zu einem Brei an, und vermischt sie in einem tubulirten Gefäfse nach und nach mit Salzsäure. Das Gas wird durch eine Röhre mit Chlorcalcium in eine künstlich abgekühlte Flasche geleitet, worin es sich condensirt.

Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure.

Im Verfolge seiner wichtigen Untersuchungen über den Phosphor und seine Verbindungen, hat

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XIX. 257.

**) Journal de Pharm. XIII. 17.

Rose die Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure bestimmt, die man, nach der früheren Analyse von Dulong, so zusammengesetzt glaubte, daſs darin der Phosphor halb so viel Sauerstoff, als in der phosphorichten Säure, aufnehme. Rose hat gezeigt, daſs die Versuche von Dulong zu einem unrichtigen Resultat geführt haben. Rose bestimmte die Zusammensetzung dieser Säure auf zwei verschiedene Arten; nachdem er nämlich ihre neutralen Salze von Kalk und Baryterde analysirt hatte, bestimmte er 1) die Zusammensetzung des Salzes, welches durch Oxydation der unterphosphorichten Säure vermittelst Salpetersäure, Abdampfen und Glühen erhalten wird. Hierdurch erhielt er zweifach phosphorsaure Kalkerde. 2) Bestimmte er die Zusammensetzung des Salzes, welches durch trockne Destillation des krystallisirten neutralen unterphosphorichtsauren Salzes, bei Ausschluſs der Luft, erhalten wird; hierdurch erhielt er neutrale phosphorsaure Kalkerde und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas; und 3) bestimmte er, wie viel Quecksilberchlorür oder metallisches Gold bei Behandlung der Chloride dieser Metalle mit einer Auflösung einer bekannten Quantität des unterphosphorichtsauren Salzes erhalten wird. — Alle diese Untersuchungen leiteten zu dem gemeinschaftlichen Resultat, daſs die unterphosphorichte Säure aus 2 Atomen Phosphor und 1 At. Sauerstoff, $\dot{P}$, zusammengesetzt ist, und daſs sie eine Quantität Basis sättigt, deren Sauerstoffgehalt mit dem der Säure gleich ist. Wird z. B. die unterphosphorichtsaure Kalkerde mit Krystallwasser, die nach der Formel $2Ca\dot{P}+3\dot{H}$ zusammengesetzt ist, durch trockne Destillation zersetzt, so wird

sie, indem sich das Wasser zersetzt und die Hälfte des Phosphors zur Phosphorsäure oxydirt, in $\mathrm{Ca^2\ddot{\ddot{P}}}$ (neutralen phosphorsauren Kalk) und $\mathrm{PH^3}$ (selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas), welches als Gas entweicht, verwandelt.

Metalle. Fällung der Metalle durch andere Metalle.

Ueber die Fällungen der Metalle unter sich, sind von Fischer *) und Wetzlar **) Untersuchungen angestellt worden. Der erstere hat vorzüglich die Fällung mehrerer Metalle durch verschiedene andere fällende Metalle studirt, und die Fälle bemerkt, in welchen die Fällung mehr oder weniger leicht oder gar nicht geschieht. Unter den übrigen bemerkenswerthen Thatsachen ergab sich z. B., daſs aus einer Auflösung von Bleioxyd in Kali, durch Zinn metallisches Blei, und umgekehrt aus Zinnoxydkali durch Blei Zinn gefällt wird. Uran erhielt Fischer durch Zink und Cadmium in reducirtem Zustand gefällt. Eisen reducirt Nickel aus Chlornickel; Zink und Cadmium reduciren Kobalt aus Chlorkobalt, und in einem verschlossenen Gefäſse wird Eisen aus Eisenchlorür und schwefelsaurem Eisenoxydul durch Zink reducirt. (Hierbei erlaube ich mir zu bemerken, daſs F. F. Runge ***) gezeigt hat, daſs sich ein Zinkamalgam, welches man mit der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes übergieſst, und worauf man einen Salpeterkrystall wirft, sich mit einer schwarzen Haut von reducirtem Eisen bedeckt; dasselbe geschieht, wenn die Auflösung ein salpetersaures Salz oder selbst Salpetersäure ist, und man einen Krystall von einem Eisenoxydulsalz hineinlegt.

*) Poggend. Annal. VIII. 488. IX. 255. X. 603.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XIX. 470. XX. 88. 109.

***) Poggend. Annalen XIX. 479.

Ohne die Gegenwart der Salpetersäure in der Flüssigkeit glückt diess nicht, und Runge hält dieses Verhalten für eine Reaction auf Salpetersäure.)

Wetzlar hat seine Untersuchungen mehr von der theoretischen Seite genommen. Eisen war das reducirende, und Kupfer und Silber in verschiedenen Verbindungsverhältnissen die reducirenden Metalle. Wetzlar zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass sich diese Reductionen auf rein electrische Verhältnisse gründen, und leitet die sogenannten Anomalien von ungleichen Verhältnissen der Contacts-Electricität zwischen dem Metall und der Flüssigkeit, worin die Fällung geschehen soll, ab. Vieles von dem, was er anführt, ist sehr annehmbar, aber bei Untersuchungen höherer Art vermisst man ungern solche Beweise für die Richtigkeit der theoretischen Schlüsse, die sich leicht ausführen lassen. Wenn man z. B. behauptet, dass Eisen nicht das Silber aus neutralem salpetersauren Silberoxyd fällt, obgleich es das Kupfer aus salpetersaurem Kupfer fällt, aus dem Grunde, weil das electrische Verhalten des Eisens zu ersterem entgegengesetzt ist seinem Verhalten zu letzterem, so hätte dieser Schluss vermittelst des electromagnetischen Multiplicators sehr leicht zur Gewissheit gebracht werden können. Vielleicht hätte dieser das Verhältniss anders gezeigt. Das Verhalten des sich bildenden Salzes zum Wasser spielt in diesen Fällen eine Rolle, welche, wiewohl sie aller Wahrscheinlichkeit nach in sich selbst auf electrischen Beziehungen beruht, doch nicht mit der Contacts-Electricität zwischen dem Metall und der Flüssigkeit im Zusammenhang steht; so z. B. fällt

Blei das Kupfer aus essigsaurem Kupferoxyd, weil das essigsaure Kupferoxyd löslich ist, aber nicht aus schwefelsaurem Kupferoxyd, weil essigsaures Bleioxyd in Wasser löslich und schwefelsaures Bleioxyd unlöslich ist. Vielleicht ist diefs die Ursache, weshalb, wie Wetzlar fand, Eisen nicht das Kupfer aus weinsaurem Kupferoxydkali fällt, da weinsaures Eisenoxydulkali in Wasser unlöslich ist. Ein vorzüglich interessantes Verhalten hat Wetzlar beim Eisen bemerkt, wenn es in eine sehr saure Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gelegt wird. Das Silber wird sogleich mit dunkler Farbe gefällt, wird dann eine hellere und metallglänzende Vegetation, und wenn diefs sein Maximum erreicht hat, so wird das Silber wieder mit grofser Heftigkeit und Gasentwickelung in der Säure aufgelöst, und das Eisen bleibt blank zurück. Wird nun dieses Eisen in eine Auflösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd gelegt, so dauert es lange, oft mehrere Stunden, ehe es Kupfer reducirt; berührt man es aber in der Kupferauflösung mit einem anderen Stück Eisen, so überzieht es sich augenblicklich mit Kupfer. Dasselbe ist bei Berührung mit Zinn der Fall. Nach der Erklärung von Wetzlar hat hierbei das Eisen durch die Auflösung des Silbers einen veränderten electrischen Zustand bekommen, den es längere oder kürzere Zeit behält (wie wir es schon oben pag. 15. bei de la Rive's Versuch gesehen haben). Dieser Versuch ist ganz besonders interessant, und hätte durch den electromagnetischen Multiplicator bekräftigt werden sollen. Bei der Wiederholung desselben fand ich Wetzlar's Angabe bestätigt, ausgenommen den Umstand, dafs das Eisen die

Eigenschaft, Kupfer zu reduciren, verloren habe, denn bei mir überzog es sich beim Einlegen in eine Kupfervitriolauflösung augenblicklich mit Kupfer. Wurde das Eisen in der Silberauflösung gelassen und mehr Silber zugelegt, so löste sich eine Portion von diesem auf, ohne dafs das Eisen weiter angegriffen wurde.

Sowohl Wetzlar, als auch später Fischer, haben angegeben, dafs eine mit einer kleinen Menge salpetersauren Silberoxyds versetzte Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd nicht von metallischem Eisen gefällt werde. Diese Erscheinungen müssen indessen nur unter gewissen Umständen so ausfallen, denn bei einigen von mir angestellten Versuchen wurde das Kupfer auf das hineingestellte Eisen sogleich ausgefällt.

Superoxyd von Kalium und Baryum.

Phillips *) gibt an, dafs er bei der Bereitung von Sauerstoffgas, durch Schmelzen von Salpeter in einem Flintenlauf, eine Masse erhalten habe, die beim Aufgiefsen von Wasser sehr viel Sauerstoffgas mit Aufbrausen entwickelte, und die also Kaliumsuperoxyd wäre. Bei dieser Operation bildet sich gewöhnlich eine Verbindung von Stickstoffoxydul mit Kali, welche von Wasser ohne Zersetzung aufgelöst wird. Bei dem Versuche von Phillips mufs sich daher auch zuletzt diese Verbindung zersetzt und Stickgas entwickelt haben. Auch gibt Phillips an, dafs er zu Ende der Operation ein Gas erhalten habe, von dem ein brennendes Licht ausgelöscht wurde. — Quesneville d. j. **) hat eine ähnliche Bereitungsart des Baryumsuperoxyds angegeben, von der er be-

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 312.

**) Journ. de Chimie medic. III. 442.

hauptet, daſs man dadurch dieses Oxyd sowohl wohlfeiler als auch in gröſserer Menge darstellen könne. Diese Angabe ist jedoch ganz unrichtig, denn was Quesneville für Superoxyd hält, ist Stickstoffoxydul-Baryt, weshalb auch dasselbe weit mehr wiegt, als wenn es Superoxyd wäre. Leitet man über diese Substanz in glühendem Zustand Sauerstoffgas, so hat es ganz den Anschein, als wäre sie in Superoxyd verwandelt, weil das Gas nicht absorbirt zu werden scheint, sondern durch das andere Ende der Röhre entweicht und daselbst einen glimmenden Spahn entzündet; fängt man aber das Gas auf und untersucht es, so findet man bald, daſs es Stickstoffoxydulgas ist. Die Entwickelung desselben hört indessen weit eher auf, als die Erde so in Superoxyd umgewandelt ist, daſs das Sauerstoffgas unabsorbirt hindurchstreicht.

Reaction auf Kali.

Harkort hat die Bemerkung von Kirwan, daſs Nickeloxyd das Kaliglas blau und das Natronglas braun färbe, dazu benutzt, um dadurch vor'm Löthrohr das Kali in Salzen und Mineralien zu entdecken *), was ihm sehr gut glückte, indem sich dadurch sehr kleine Mengen von Kali entdecken lassen. Man schmilzt Nickeloxyd mit Borax zu einem braunen Glase zusammen, und löst darin die Substanz, worin man Kali vermuthet, auf. Das Blau ist von derselben Nüance, wie eine verdünnte Auflösung von Nickeloxyd in kaustischem Ammoniak.

Fällung der Talkerde.

Henry d. j. hat mehrere Versuche über die Ausfällung der Talkerde durch Kalkhydrat angestellt **). Das Resultat davon ist das gewöhn-

*) Poggend. Annal. IX. 81. XI. 333.

**) Journ. de Pharm. XIII. 1.

Sche, daſs nämlich beim Auswaschen vom Talkerdehydrat viel aufgelöst wird, und man zu wenig Talkerde bekommt, deren Menge, bei seinen Versuchen mit schwefelsaurer Talkerde, von 27,7 bis 30,8 Th. von 100 Th. wasserfreiem Salz variirte, wobei also wenigstens $\frac{1}{10}$ von der Talkerde verloren ging. Es fehlt uns noch ein sicheres Fällungsmittel für die Talkerde, welches zugleich das völlige Auswaschen ohne Verlust zuläſst. Bekanntlich schlägt basisch phosphorsaures Ammoniak die Talkerde vollständig nieder, sobald das Fällungsmittel im Ueberschuſs zugesetzt wird, aber beim Auswaschen mit Wasser löst sich der Niederschlag wieder auf, sobald das Meiste der Salzauflösung durchgegangen ist.

Aluminium. Das metallische Radical der Thonerde, welches so viele Chemiker vergebens zu isoliren suchten, ist nun endlich von Wöhler dargestellt worden. Im Jahresb. 1827, pag. 118., führte ich an, daſs Oerstedt ein wasserfreies Chloraluminium entdeckt, und die Reduction desselben mit Kaliumamalgam versucht habe. Von Oerstedt dazu aufgefordert, hat Wöhler diese Untersuchung weiter ausgeführt. Bei den Versuchen desselben ergab es sich, daſs die, nach Behandlung des Chloraluminiums mit Kaliumamalgam und Abdestilliren des Quecksilbers, erhaltene Metallmasse aus Kalium bestand, das sich bei einer stärkeren Hitze, ohne Zurücklassung von Aluminium, verflüchtigte. Zur Abscheidung des Aluminiums zersetzte Wöhler das Chloraluminium *) durch Kalium. Er legte beide schichtweise und unge-

---

*) Weiter unten werde ich bei den Salzen auf diese Verbindung zurückkommen.

fähr zu gleichem Volum in einen kleinen Porzellantiegel übereinander, bedeckte ihn mit einem Deckel, und band diesen mit einem Stahldrath fest. Der Tiegel wurde dann langsam über der Flamme einer Spirituslampe erhitzt; sobald er bis zu einem gewissen Grade heiſs geworden war, wurde das Aluminium mit Heftigkeit und lebhafter Feuererscheinung reducirt, wobei der Tiegel von Innen aus völlig glühend wurde, und der Deckel ohne Befestigung abgeworfen sein würde. Wegen dieser Heftigkeit der Reduction lassen sich auch nicht wohl mehr als etwa zehn erbsengroſse Kaliumkugeln anwenden. Zur Erhaltung eines richtigen Resultats wird erfordert, daſs man keinen Ueberschuſs von Kalium anwendet, und daſs auch das Chloraluminium nicht in so groſsem Ueberschuſs vorhanden ist, daſs man im Augenblick der Reduction viel davon wegrauchen sieht. Der Versuch kann auch eben so gut in einem Platintiegel vorgenommen werden, nicht aber in Glas, weil es durch die plötzliche Wärmeentwickelung zerschmettert wird. In dem Tiegel findet man nun eine schwarzgraue, geschmolzene Masse, die aus einem Gemenge von Chlorkalium mit reducirtem Aluminium besteht. Wirft man nun den Tiegel mit dieser Masse in Wasser, so findet eine schwache Entwickelung von übelriechendem Wasserstoffgas statt, das Salz löst sich im Wasser auf, und das Aluminium bleibt als ein dunkelgraues Pulver zurück, welches im Sonnenlichte als aus lauter eisengrauen, glänzenden Metallflittern bestehend erscheint.

Nach dem Trocknen sieht das Aluminium wie pulverförmiges Platin aus; unter dem Polirstahl nimmt es leicht einen vollkommenen, zinn-

weifsen Metallglanz an, und läfst sich zu glänzenden Flittern zusammendrücken. Bei einer Hitze, wobei Gufseisen in Flufs kommt, schmilzt es nicht und backt nicht einmal zusammen. In diesem zertheilten Zustande leitet es nicht die Electricität, was jedoch nicht beweist, dafs es in dichterem Zustand ein Nichtleiter sei, da Eisen, welches durch Destillation von oxalsaurem Eisen erhalten war, ebenfalls nicht leitete. Wird das Aluminium in der Luft bis zum Glühen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit starkem Glanz zu weifser und harter Thonerde; in die Lichtflamme gestreut, brennt es mit glänzenden Funken, wie Eisen in Sauerstoffgas. Auch in Sauerstoffgas mufs es, um sich zu entzünden, bis zum Glühen erhitzt werden, brennt aber dann mit einem Glanz, den das Auge kaum erträgt, und läfst eine halbgeschmolzene Thonerde zurück, die so hart wie Corund ist. Wird das Aluminium mit kohlehaltigem, d. h. undestillirtem, Kalium reducirt, so wird es kohlehältig, und die beim Verbrennen desselben gebildete Erde umschliefst Kohle, und ist dadurch grau oder schwarz gefärbt.

Von Wasser wird das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt, und Wasser läfst sich davon abdunsten, ohne dafs nachher die Metallflittern ihren Glanz verloren haben. Bei + 100° oxydirt es sich darin langsam unter schwacher Gasentwickelung, was nach dem Erkalten noch einige Zeit fortdauert, aber bald wieder ganz aufhört. Auch wird es nicht bei gewöhnlicher Temperatur von concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure angegriffen, in den warmen Säuren aber löst es sich mit Heftigkeit auf, und eben so auch ziemlich lebhaft in den

verdünnten. Selbst von schwachen Auflösungen von kaustischen Alkalien, und sogar von kaustischem Ammoniak, wird das Aluminium sehr leicht und mit Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst, und das Ammoniak behält dabei so viel Thonerde aufgelöst, wie es sonst gewöhnlich nicht auflösen kann. Die Ursache, warum die früher versuchten Reductionen des Aluminiums nicht gelangen, liegt nach der Meinung von Wöhler darin, dafs dabei immer ein Ueberschufs von Kalium vorhanden war, welches in Wasser seine Oxydation zu Thonerde bewirkte, was auch geschieht, wenn man auf eine gewisse Menge Chloraluminium zu viel Kalium nimmt.

Schwefel, mit Aluminium gemengt, läfst sich ohne Vereinigung davon abdestilliren, kommt aber glühendes Aluminium mit Schwefelgas in Berührung, so verbrennt es lebhaft zu Schwefelaluminium. Dieses bildet eine schwarze, zusammengesinterte Masse, die unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, sich in Wasser augenblicklich mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und in der Luft mit hepatischem Geruch zerfällt, indem sie die Feuchtigkeit derselben zersetzt. Auf der Zunge erregt es einen wärmenden und stechenden Geschmack nach Schwefelwasserstoff.

Wird Aluminium bis zum Glühen in Phosphorgas erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Phosphoraluminium; dieses ist schwarzgrau, wird unter dem Polirstahl metallisch, riecht in der Luft nach Phosphorwasserstoffgas und entwickelt in Wasser ein sich nicht von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas.

Selenaluminium entsteht beim Zusammen-

schmelzen beider Körper unter Feuererscheinung. Es schmilzt nicht, ist schwarz, pulverförmig, und wird von Wasser mit Entwickelung von Selenwasserstoffgas zersetzt.

Das Telluraluminium bildet sich sehr leicht. Werden beide in Pulverform mit einander vermischt und erhitzt, so entsteht eine so heftige Feuerentwickelung, dafs die Masse explodirt; bei Anwendung des Tellurs in Stücken, geht die Vereinigung ruhiger vor sich. Die Verbindung ist schwarz, zusammengebacken, glänzend, spröde, und wird von Wasser mit grofser Heftigkeit und Entwickelung von Tellurwasserstoffgas zersetzt. Auf Papier gelegt, bildet sich um das Stückchen ein metallglänzender, ringförmiger Hauch, entstanden durch entwickeltes Tellurwasserstoffgas, welches sich mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzt und auf das Papier ringsherum metallisches Tellur niederschlägt.

Mit Arsenik vereinigt sich das Aluminium beim Erhitzen mit schwacher Feuererscheinung; die Verbindung ist pulverförmig, dunkelgrau, und entwickelt beim Uebergiefsen mit Wasser nur langsam Arsenikwasserstoffgas, riecht aber doch schon in der Luft darnach. — Mit Antimon liefs sich das Aluminium auch selbst bei starkem Glühen nicht verbinden.

Vermuthete höhere Oxydationsstufe des Aluminiums.

Hollunder *) hat die basisch salpetersaure Thonerde, die sich beim Kochen des concentrirten neutralen Salzes abscheidet, untersucht, und es wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs sie eine höhere Oxydationsstufe der Thonerde enthalte; auch glaubt er, dafs die Thonerde nach dem

*) Kastner's Archiv XII. 224.

dem Glühen deshalb schwerer auflöslich werde, weil sie sich höher oxydire. Aber auch nicht ein einziger der von ihm angegebenen Versuche rechtfertigt auch nur im Entferntesten einen solchen Schluſs. Bei dem heutigen Stande der Chemie erwartet man mit Recht, daſs aus so unreifen Arbeiten keine Schlüsse gezogen werden. Wenn eine solche höhere Oxydationsstufe so leicht entsteht, so ist es wohl auch eben so leicht, durch die Reduction zu Thonerde zu zeigen, daſs sie wirklich mehr Sauerstoff als die Thonerde enthält, was aber Hollunder gar nicht einmal versucht hat.

Eisen. Stahlbildung.

Gautier *) hat eine interessante Methode angegeben, schon verarbeitete Gegenstände von weichem Eisen in Stahl zu verwandeln; sie besteht darin, daſs man den in Stahl zu verwandelnden Gegenstand in gepulverte Dreh- oder Bohrspähne von Guſseisen einpackt und damit in einem passenden Gefäſse der Glühhitze aussetzt. Die Stahlbildung geht sehr rasch, und bei einer Temperatur vor sich, die unter der zur Bildung des gewöhnlichen Brennstahl erforderlichen liegt.

Fischer in Schaffhausen hat aus nickelhaltigem Eisen, das er sehr rühmt, einen damascirten Stahl zu verfertigen angefangen. Er nennt ihn Meteorstahl **). Kastner hat zur Gewinnung eines solchen Meteorstahls folgende Vorschrift gegeben: Man schmilzt 24 Th. Zink, 4 Th. Nickel und 1 Th. Zink zusammen, und setzt 8 Unz. von dieser Masse zu 24 Pfd. Guſsstahl, mengt zugleich noch 6 Unz. fein gepulver-

*) Journ. de Pharm. XIII. 18.

**) Kastner's Archiv XI. 248.

ten Chromeisenstein, 1 Unz. Kohlenpulver, 2 Unz. ungelöschten Kalk und 2 Unz. Porzellanthon ein, und schmilzt diefs Gemenge zusammen. Dieser Stahl wird nach der gewöhnlichen Behandlung stark damascirt.

Boreisen.

Wenn man, nach einer Angabe von Lassaigne *), eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit Borax fällt, den ausgewaschenen Niederschlag trocknet, dann mit Wasser zu einem Cylinder formt, welcher, nach gelindem Trocknen, in einer Porzellanröhre bis zum Weifsglühen erhitzt wird, während man so lange Wasserstoffgas darüber leitet, als sich noch Wasser bildet, so erhält man Boreisen von der Form des Cylinders, welches eine poröse Textur, silberweifse Farbe, einige Geschmeidigkeit und glänzenden Bruch hat, nur wenig von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst wird, mehr von den concentrirten Säuren, wobei sich etwas Bor absetzt, das bald alle weitere Einwirkung verhindert. Dieses Boreisen ist weniger magnetisch, als reines Eisen. Lassaigne fand es zusammengesetzt aus 77,43 Eisen und 22,57 Bor, was er zu gleichen Atomen von beiden Elementen berechnet. Diese Berechnung ist inzwischen unrichtig.

Wenn sich bei diesem Versuche der Borax und das Eisenoxydsalz geradeauf zersetzt haben, so enthält der Niederschlag 2 At. Eisen auf 3 At. Bor, und das daraus gebildete Boreisen mufs mehr als die Hälfte seines Gewichts Bor enthalten; ist dagegen eine solche Umsetzung vorgegangen, dafs der Niederschlag aus $\overset{\cdots}{\mathrm{Fe}}\overset{\vdots\vdots}{\mathrm{B}}\mathrm{o}$ bestan-

*) A. a. O. p. 272.

den hat, so muſs es nach der Reduction aus 71,37 Eisen und 28,63 Bor bestehen. Diese Abweichung würde sich durch die Annahme erklären lassen, daſs das von Lassaigne für rein angenommene Eisenoxyd noch Borsäure enthalten habe.

Ammoniak-Bildung bei Oxydation des Eisens.

Chevallier *) hat beobachtet, daſs sich Ammoniak erzeugt, wenn sich Eisen auf Kosten von Wasser und in Berührung mit Luft oxydirt; bringt man befeuchtete Eisenfeilspähne in eine Flasche, und hängt zugleich ein geröthetes Lackmuspapier hinein, so wird es nach 12 Stunden durch das gebildete Ammoniak völlig blau. Ich habe diesen Versuch wiederholt und bestätigt gefunden. Chevallier hat auſserdem in Beziehung hierauf eine Menge natürlicher Eisenoxyde untersucht, und hat gefunden, daſs immer beim Erhitzen derselben in einer reinen Glasröhre ein hineingebrachtes rothes Lackmuspapier gebläut wurde; und wenn sie als Pulver zuvor mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden, erhielt er dadurch Quantitäten von Salmiak, worin sich die Gegenwart des Ammoniaks bestimmt erkennen lieſs. Dieſs war auch mit künstlichem Eisenoxyd der Fall, z. B. solchem, das sich kurze Zeit zuvor durch Oxydation bei einer Feuersbrunst gebildet hatte. Auch dieſs habe ich wiederholt und mit Verwunderung gesehen, daſs es selbst bei so compactem Eisenoxyd, wie das sogenannte Spiegeleisen von Dannemora ist, eintrifft.

Blei. Dessen Oxyde.

Longchamp **) hat zu zeigen gesucht, daſs die Mennige nicht als ein besonderer Oxydations-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 109.

**) A. a. O. p. 105.

grad des Blei's anzusehen sei, sondern dafs sie aus einer Verbindung von 5 Atomen gelbem Bleioxyd und 1 Atom braunem Superoxyd bestehe, was er durch den Umstand zu bekräftigen glaubte, dafs er bei Behandlung der Mennige mit Salpetersäure nie mehr als 0,162 bis 0,166 vom Gewicht der Mennige Superoxyd erhalten habe. Diese Bestimmungen sind offenbar fehlerhaft, was theils davon kömmt, dafs alle Mennige Bleioxyd, kohlensaures und kieselsaures Bleioxyd, letzteres oft in grofser Menge, eingemengt enthält. Wendet man ferner Salpetersäure an, so enthält diese nicht selten eine bedeutende Menge salpetrichter Säure, wenn auch die Flüssigkeit durch Verdünnung bis 1,24 ihre Farbe verloren hat, und diese salpetrichte Säure verwandelt sich dann auf Kosten des Superoxyds in Salpetersäure. Houtou-Labillardière hat nachher angegeben *), dafs man beim Einreifsen eines, längere Zeit zum Mennigbrennen gebrauchten Ofens, orangerothe Krystalle gefunden habe, die H.-Labillardière für eine Varietät von Mennige hält, und worin er, bei einer auf ähnliche Weise angestellten Analyse, $\frac{1}{4}$ braunes Superoxyd und $\frac{3}{4}$ gelbes Oxyd fand. Er vermuthet, die gewöhnliche Mennige sei eine Verbindung von 1 Atom gelbem Oxyd und 1 At. braunem, die krystallisirte dagegen bestehe aus 3 vom ersteren und 1 vom letzteren. Wenn sich indessen Bleioxyd, ohne zu schmelzen oder seine Form zu verändern, in Mennige verwandelt, und die Mennige Sauerstoff verliert und zu Oxyd wird, ebenfalls ohne ihre Form zu verändern, so beweist die krystallisirte Verbindung von Houtou-

*) A. a. O. XXXV. 96.

Labillardière gewiſs noch nichts hinsichtlich der Zusammensetzungsart der Mennige.

Kupfer, dessen Entdekkung vor'm Löthrohr.

Wiewohl die Mittel, die wir zur Erkennung der Gegenwart des Kupfers bei Versuchen vor'm Löthrohr haben, gewiſs alle andere übertreffen, so haben wir doch noch eine neue Reactionsprobe erhalten, die zuweilen bequem angewendet werden kann. v. Kobell gibt die Vorschrift, die zu untersuchende Probe mit Salzsäure zu durchfeuchten, und sie dann der Löthrohrflamme auszusetzen, wo sich dann sogleich die dem Chlorkupfer eigenthümliche blaue Färbung der Flamme zeigt. Man kann auch die Probe zuerst mit Phosphorsalz und dann mit etwas Kochsalz zusammenschmelzen. Letztere Art hat indessen das gegen sich, daſs wenn man nicht sogleich an der Farbe des Flusses in der innern oder äuſseren Flamme das Kupfer entdeckt, der Gehalt daran zu geringe ist, als daſs er durch Zusatz von Kochsalz zu entdecken ist.

Goldpurpur.

Die Natur des sogenannten Goldpurpurs ist bis jetzt noch nicht richtig ausgemittelt. Seine Zusammensetzungs-Proportionen sind so, wie wenn er eine Verbindung von metallischem Gold mit Zinnoxydhydrat wäre; aber eine solche Zusammensetzung hat nichts Analoges unter anderen bekannten Verbindungen, und wird der Goldpurpur mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst er sich darin mit klarer, dunkel purpurrother Farbe auf. Man wollte daraus vermuthen, daſs das Gold darin wirklich oxydirt enthalten sei, und zwar vielleicht in Gestalt des noch unbekannten Oxydationsgrades, der offenbar zwischen dem Oxyd und dem Oxydul fehlt, und welches dann in dem Purpur sowohl mit Zinnoxyd als

Zinnoxydul und Wasser verbunden wäre. Wird die Masse geglüht, so wird das Gold metallisch und vom Zinnoxydul reducirt. — Es ist indessen nicht möglich gewesen, einige eigentliche Beweise für die Vertheilung des Sauerstoffs zwischen den Metallen aufzufinden. Marcadieu *), welcher fand, dafs bei der Auflösung von goldhaltigem, cupellirtem Silber ein wenig Purpur unaufgelöst blieb, versuchte diesen Wink zur Ausmittelung des richtigen Verhältnisses zu benutzen, und schmolz deshalb sowohl Gold mit Zinn, als Gold mit Zinn und Zink zusammen, welche Gemische er zuerst mit Salzsäure zu behandeln versuchte; da er aber dadurch keinen Purpur bekam, so wandte er Salpetersäure an, und bekam von der Zinklegirung einen Purpur von vorzüglicher Schönheit. Da die Salpetersäure das Gold nicht oxydirt, so hält Marcadieu die Frage für entschieden, dafs nämlich der Purpur aus Zinnoxyd und metallischem Gold bestehe. Aber dieses Argument beweist nichts. Salpetersäure oxydirt nicht das Platin, aber sie löst eine gewisse Legirung von diesem Metall mit Silber auf; aus dem Verhalten eines Metalles für sich, kann man demnach nicht auf sein Verhalten schliefsen, wenn es mit anderen Stoffen, zu denen es grofse Verwandtschaft hat, gemischt ist.

Tellur.

Magnus *) hat den Anfang einer Arbeit über das Tellur bekannt gemacht, eines Metalles, welches wegen seiner Seltenheit noch wenig untersucht ist, welches aber, wegen seiner Eigen-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 147.

**) De Tellurio. Diss. inaug. auct. H. Gust. Magnus. Berolini 1827.

schaft, zugleich Basenbilder, zugleich electronegatives und electropositives Metall zu sein, in wissenschaftlicher Hinsicht gewiſs eines der interessantesten ist. Magnus hat gezeigt, daſs wenn das Tellur, wie es oft der Fall ist, Gold enthält, die von mir im Jahresb. 1827. p. 146. angegebene Reinigungsmethode dasselbe nicht vom Golde befreit. Sie ist daher von Magnus so abgeändert worden, daſs das in wasserstoffschwefligem Schwefelammonium aufgelöst gewesene und wieder gefällte Tellur vorsichtig mit Salpeter verbrannt wird, wodurch schwefelsaures und tellursaures Kali, nebst kleinen Quantitäten von arseniksaurem und selensaurem Kali, entstehen. Durch Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser werden die letzteren Kalisalze nebst etwas tellursaurem Kali aufgelöst. Der gröſste Theil des letzteren bleibt als ein weiſses Pulver ungelöst zurück, und ist weder in Wasser noch in Säuren im Kochen auflösbar. Es ist saures tellursaures Kali. Es wird mit kohlensaurem Kali geschmolzen, und wird nun, mit Hinterlassung des eingemengten Goldes, auflöslich. Aus dieser Auflösung wird das Tellur durch schweflichte Säure gefällt, und so rein erhalten. Aus dem Gemenge von salpetersaurem, tellursaurem etc. Kali, welche in der nach Verpuffung des Schwefeltellurs aufgelösten Masse enthalten sind, wird das Tellur, nachdem sie schwach sauer gemacht ist, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Selen bleibt dabei in der Auflösung, aber das Arsenik fällt mit dem Tellur nieder, und kann dann aus dem noch nassen Niederschlag vermittelst etwas verdünntem kaustischen Ammoniak ausgezogen werden.

Das specifische Gewicht des gereinigten Tel-

lurs fand Magnus =6,1379; auch fand er, dafs er bei höherer Temperatur einen eigenen, dem vom Selen verschiedenen Geruch gäbe. Es leitet die Electricität schlechter als alle übrigen Metalle, und steht im Leitungsvermögen weit hinter Antimon und Wismuth; aber es leitet doch besser als Braunstein und Schwefelkies. — Nach den Angaben von Ritter und Davy hat man angenommen, das Tellur könne sich mit Wasserstoff zu einem festen, braunen Körper, der weniger Wasserstoff als das Tellurwasserstoffgas enthalte, verbinden. Durch Versuche hat es Magnus aufser allem Zweifel gesetzt, dafs diese braune Substanz nichts anderes, als metallisches Tellur ist, welches durch Einwirkung von Sauerstoff vom Wasserstoff geschieden und in einem sehr fein zertheilten Zustande gefällt worden ist, gleichwie diefs auch mit Schwefel und Selen der Fall ist, und wie man es auch mit grofser Wahrscheinlichkeit vom Arsenik vermuthen kann.

Chrom. Untersuchung von Thomson.

Ueber das Chrom sind Versuche von Thomson *) angestellt worden, worüber jedoch nur erst eine kurze Notiz bekannt geworden ist, die bei Lesung der Arbeit in der Royal Society in London aufgenommen wurde. Die Arbeiten dieses Chemikers zeichnen sich immer auf eigene Art durch die Unzuverlässigkeit der Resultate und Schiefheit der Ansichten aus, und eben diefs ist auch mit den hier erwähnten Angaben der Fall. Er hat eine neue Verbindung von Chlor mit Chromsäure entdeckt; es ist nämlich dieselbe Verbindung, deren schon im Jahresbericht 1827, p. 131., und 1828, p. 160., erwähnt worden ist,

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 452.

und die schon zwei Jahre vor Thomson's Arbeit bekannt und beschrieben war. Diese Verbindung besteht nach seiner Analyse aus 1 Atom Chlor und 1 Atom Chromsäure. Das Chromoxyd findet er aus 1 At. Chrom und 1 At. Sauerstoff, zusammengesetzt, und in Procent aus 80 Metall und 20 Sauerstoff. — Man muſs sich gewiſs sehr über die Gleichgültigkeit dieses Chemikers, sich so oft zurechtweisen zu lassen, und über das fortwährende Selbstvertrauen verwundern, womit er fehlerhafte analytische Untersuchungen bekannt macht, selbst wenn die früheren, von vielen Seiten bestätigten Arbeiten Anderer ihn an eine genauere Prüfung der eigenen Resultate erinnern sollten. Im Falle etwas in Thomson's Arbeit über das Chrom der Bekanntmachung werth sein sollte, werde ich es anführen, sobald die ausführlichere Abhandlung bekannt geworden ist.

Braunes Chromoxyd.

Es ist angenommen, daſs die, nach Verdunstung und gelindem Erhitzen von salpetersaurem Chromoxydul zurückbleibende braune Substanz, eine eigene Oxydationsstufe des Chroms sei, zumal da zwischen dem Oxydul und der Säure wenigstens eine Verbindungsstufe, nämlich die mit 2 Atomen Sauerstoff, offenbar fehlt. Maus *) hat zu zeigen versucht, daſs dieser braune Körper keine eigene Oxydationsstufe, sondern, analog den blauen Verbindungen von Wolfram und Molybdän, eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd sei. Zur Stütze dieser Ansicht hat er gezeigt, daſs man diese braune Verbindung durch Fällung von neutralem chromsauren Kali mit einer Auflösung von Chromchlorür erhalte,

*) Poggend. Annalen IX. 127.

und dafs sie sich, nach dem Auswaschen, bei der Behandlung mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, in chromsaures Bleioxyd und essigsaures Chromoxydul verwandele, wozu jedoch ein Zusatz von freier Essigsäure nöthig sei, damit der Niederschlag nicht durch basisch essigsaures Chromoxydul grün werde. Ferner fand Maus, dafs die braune Verbindung nach anhaltendem Auswaschen mit Wasser zuletzt nur Chromoxydulhydrat zurücklasse. Auch fand er, dafs sich letzteres in Chromsäure auflösen lasse, und man dadurch eine in Wasser lösliche braune Verbindung erhalte, die sich zur Trockne abdampfen läfst, ohne dabei aber krystallinisch zu werden, und die wieder sowohl in Wasser als Alkohol auflöslich ist. Diese lösliche Verbindung hat Maus analysirt, und sie aus 27,79 Chromoxydul und 72,21 Chromsäure zusammengesetzt gefunden, so dafs also darin die Säure 4 mal den Sauerstoff des Oxyduls enthält, $= \dddot{\overline{Ch}} + 4\dddot{Ch}$, d. h. sie besteht aus 6 Atom. Chrom und 15 Atom. Sauerstoff. Die Zusammensetzung der gefällten Verbindung ist von Maus nicht untersucht worden, dagegen hat er gezeigt, dafs das mit dem Chromoxydul isomorphe Eisenoxyd in Chromsäure auflöslich ist, und damit ein Salz gibt, welches der eben erwähnten löslichen Verbindung sehr ähnlich ist. Bei der Analyse dieses löslichen Eisensalzes fand er es aus 25,06 Th. Eisenoxyd und 74,94 Th. Chromsäure zusammengesetzt; nach $\dddot{\overline{Fe}}\,\dddot{Ch}^4$ würde sie 26,5 Eisenoxyd und 73,5 Chromsäure enthalten. Aus diesen Versuchen zieht er den Schlufs, dafs es keine selbständige Oxydationsstufe gebe, die braunes Chromoxyd genannt werden könne, sondern dafs dieses eine Verbindung vom Oxydul

mit der Säure sei, zwischen welchen beiden es mehrere Verbindungen gebe. Die Untersuchung von Maus scheint mit Zuverlässigkeit und Ueberlegung ausgeführt zu sein; dessen ungeachtet wäre es möglich, daſs die von ihm angeführten Verhältnisse nicht zu dem von ihm vermutheten Resultat, daſs kein braunes Chromoxyd existire, geführt hätten. Diese Frage dreht sich um einen wichtigen und delicaten theoretischen Punkt. Wir haben Ursache zu vermuthen, daſs sich die Atome der einfachen Körper in gleich vielen Verhältnissen mit einander verbinden, so daſs sich also die Oxydationsstufen von einem brennbaren Körper bei dem anderen wiederfinden. Wir haben sie bei weitem nicht bei allen wiedergefunden, aber die Erfahrung wird allmählig die Lücken ausfüllen. Die Chromsäure ist, nach den Versuchen von Mitscherlich, mit der Schwefelsäure isomorph, und enthält also eine gleich groſse Anzahl von Atomen, wie diese, wir kennen aber beim Chrom noch keine Verbindungsstufen, welche der unterschweflichten, der schweflichten und der Unterschwefel-Säure entsprechen, gleich wie wir beim Schwefel noch keine dem Chromoxydul proportionale gefunden haben. Ich bin überzeugt, daſs sie einmal entdeckt werden, und es wäre möglich, daſs die beim Chrom fehlenden Verbindungsgrade bei diesen Versuchen von Maus dargestellt worden sind. Wenn chromsaures Kali von Chromchlorür gefällt wird, so geschieht die Zersetzung nicht geradeauf (Maus hat darüber nichts angeführt), die Flüssigkeit trübt sich beim ersten Zusammenmischen, und wird dunkelgelb, aber bald ändert sich die Farbe in braun um, und es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab.

Ein Ueberschuſs von einem der Salze schlägt aus der braunen Auflösung nichts nieder und verändert sie auch sonst nicht; hier bildet sich also keine den chromsauren Salzen proportionale Verbindung zwischen der Säure und dem Oxyd, sondern eine lösliche und eine unlösliche Verbindung. Die lösliche ist von Maus analysirt worden, sie besteht, wie wir gesehen haben, aus 6 At. Chrom und 15 At. Sauerstoff, d. h. aus 2 At. Chrom und 5 At. Sauerstoff, ihre Zusammensetzung ist also der der Unterschwefelsäure proportional. Natürlicherweise kann man in der niedergeschlagenen eine Verbindung von 1 At. Chrom und 2 At. Sauerstoff vermuthen, und es bildet sich also in dem Falle, wenn sich chromsaures Kali mit Chromchlorür zersetzt, auf 2 At. $\overset{\vdots\vdots}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{h}}$, 7 At. $\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{h}$. Daſs sich diese Verbindungen so leicht in Chromsäure und Chromoxydul zersetzen, beweist eben so wenig, daſs sie nicht für bestimmte Oxydationsstufen angesehen werden können, als der Umstand, daſs die unterschweflichte Säure durch Wasser in schweflichte Säure und Wasser zersetzt, oder daſs concentrirte salpetrichte Säure durch Verdünnung oder durch Sättigung mit einer Basis in Salpetersäure und Stickstoffoxyd umgewandelt wird, für einen Beweis genommen werden kann, daſs salpetrichte Säure und unterschweflichte Säure nicht bestimmte Oxydationsstufen des Stickstoffs und Schwefels seien.

Es ist möglich, daſs diese braunen Verbindungen von Chrom mit Sauerstoff sich sogar, wie Säuren, mit Basen verbinden können, wiewohl die Bildung dieser Verbindungen Umwege zu erfordern scheinen, auf die man noch nicht gekom-

men ist. Liebig *) hat gefunden, dafs Chromoxydulhydrat, wenn es bei Zutritt der Luft mit kaustischem Ammoniak digerirt wird, mit colombinrother Farbe sich auflöst, während Sauerstoff aufgesogen wird, obgleich nachher die Auflösung keine Chromsäure enthält.

Chromoxydul.

Nach Wöhler kann man das Chromoxydul aus dem im Handel vorkommenden chromsauren Kali leicht auf die Weise bereiten, dafs man dieses mit ungefähr gleichviel Salmiak, oder im Falle es saures Salz ist, zugleich noch mit ungefähr gleichen Theilen kohlensaurem Kali oder Natron vermischt, die Masse in einem bedeckten Tiegel glüht, bis aller überschüssige Salmiak verdampft ist, und darauf mit Wasser übergiefst, welches das Chlorkalium auflöst, und das Chromoxydul zurückläfst.

Chromsäure.

Maus hat eine Bereitungsart der Chromsäure angegeben, die leichter ist, als die durch Zersetzung des der Säure proportionalen Chromsuperfluorids **). Sie ist dieselbe, welche von Wheeler zur Bereitung der Chlorsäure angewendet worden ist; sie besteht darin, dafs man zu einer Auflösung von chromsaurem Kali so lange Kieselfluorwasserstoffsäure setzt, als sich noch Fluorkieselkalium niederschlägt, worauf man die Flüssigkeit in einem Platingefäfse zur Trockne verdunstet und die zurückbleibende Chromsäure nachher wieder in sehr wenigem Wasser auflöst, wodurch das noch eingemengte Fluorkieselkalium ungelöst zurückbleibt. Nach Maus soll man die

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 374.

**) Poggend. Annalen XI. 83.

concentrirte Auflösung dieser Säure nicht durch Papier filtriren, weil es davon geschwärzt und corrodirt wird, und die Säure sich in die oben erwähnte braune, lösliche Verbindung verwandelt, in welchem Verhalten diese Säure mit der Schwefelsäure und der durch organische Stoffe bewirkten Umwandelung derselben in Unterschwefelsäure Aehnlichkeit hat.

Arsenik.

Fischer hat einige Beiträge zur Geschichte des Arseniks geliefert *), worin er unter anderen Folgendes anführt: „dafs der knoblauchartige Geruch nur dem metallischen Arsenik und nicht dem oxydirten angehöre, habe ich schon in einer kleinen Schrift: *de modis arsenici detegendi*, und aus dieser in Schweiggers Journal für Chemie und Physik VI. 96. angegeben, eben so auch die Umstände, *unter welchen auch das oxydirte Arsenik diesen Geruch geben kann*, indem es nämlich zuerst reducirt wird, was nicht blofs durch Glühen auf Kohle, sondern auch mit leicht oxydirbaren Metallen, z. B. Zink und Eisen, geschehen kann.“ Man würde gewifs dem Verfasser dieser historischen Angaben Unrecht thun, wenn man sie so erklären wollte, dafs er damit gemeint habe, die Chemiker hätten nicht vor seiner Abhandlung von 1811 gewufst, dafs das Gas von metallischem Arsenik knoblauchartig riecht, dafs dagegen die Dämpfe von arsenichter Säure diesen Geruch nicht haben, wenn diese nicht in dem Augenblick, wo sie sich verflüchtigt, reducirt wird, denn nach einer später gewonnenen besseren Einsicht hat nun Fischer seine im Jahre 1811 bekannt gemachte Meinung so abgeändert, dafs es wahr-

*) Kastner's Archiv XI. 224.

scheinlich weder das metallische Arsenik, noch die arsenichte Säure sei, welche rieche, sondern dafs dieser Geruch einer, entweder zwischen der arsenichten Säure und dem Suboxyd, oder zwischen ersterer und dem Metall liegenden Oxydationsstufe zukomme. Vielleicht wird er künftig die, ohne Zweifel wohl erwogenen Umstände, worauf diese Angabe gegründet ist, mittheilen. Derselbe hat ferner gefunden, dafs mit Wismuth oder mit Platin legirtes Arsenik, vor dem Löthrohr auf einer Kohle angezündet, zu brennen fortfahre, so lange als noch Metall unoxydirt sei, dafs diefs aber nicht geschehe, wenn das Arsenik mit Gold oder Silber versetzt ist. Diese Metalle werden dem Arsenik beigemischt, wenn es einige Zeit in ihrer Auflösung gelegen hat, wobei es etwas von jenen auf sich niederschlägt. Fischer hat ferner seine, schon im Jahresb. 1825., p. 106. angeführten, Untersuchungen über die Löslichkeit der arsenichten Säure in Wasser fortgesetzt, und hält es durch dieselben für ausgemacht, dafs die arsenichte Säure niemals vollständig in kaltem Wasser aufgelöst werde, und dafs das Lösungsvermögen des Wassers in einem gewissen Verhältnisse abnehme, in dem Grade, als sich seine Menge relativ zu der der arsenichten Säure vermehrt; wird z. B. 1 Th. weifses Arsenik mit 80 Th. Wassers behandelt, so enthält die Auflösung $\frac{1}{90}$, mit 160 Th. $\frac{1}{180}$, mit 240 Th. $\frac{1}{280}$, und mit 1000 Th. $\frac{1}{1200}$ etc. Eben so verhält es sich zu Alkohol. — Er hat ferner gefunden, dafs arsenichte Säure, mit kaustischem Ammoniak übergossen, ein sich auflösendes basisches Salz und ein ungelöst bleibendes saures, krystallinisches, zähes (?) bilde. Letzteres reagirt auf Pflanzen-

farben alkalisch, röthet aber das Lackmuspapier, riecht nach Ammoniak und ist in Wasser löslich. Er schliesst hieraus, dass die arsenichte Säure keine neutrale, sondern entweder basische oder saure Salze bilde. Diess ist gewiss auch mit der Arseniksäure und Phosphorsäure der Fall, wenn man durch die Reaction auf Pflanzenfarben den Begriff von basisch oder neutral bestimmen will; aber obgleich das phosphorsaure und arseniksaure Natron, worin der Sauerstoff der Base sich zu den der Säure = 2 : 5 verhält, alkalisch reagiren, so betrachten wir sie doch als neutrale Salze.

Arsenikprobe bei medico-legalen Untersuch.

Payen *) hat eine sehr anwendbare und scharfe Probe auf weisses Arsenik beschrieben. Es sollte eine äusserst geringe Menge untersucht werden. Sie wurde mit einer zugeschmolzenen, feuchten Glasröhre aufgenommen, die über kochendheisses Wasser gehalten wurde, bis dass sich daran so viel Wasser condensirt hatte, dass sich ein Tropfen bilden konnte. Dieser wurde auf einen Streifen von Papier abgesetzt, und, nachdem die Auflösung darin durch gelindes Erwärmen concentrirt worden war, wurde er über eine Flasche gehalten, worin sich Schwefelwasserstoffgas entwickelte; hierdurch wurde der Flecken gelb; als er nun dem Dampf von kaustischem Ammoniak ausgesetzt wurde, verschwand er wieder, kam aber nach der Verdunstung des Ammoniaks wieder zum Vorschein.

Als Erkennungsmittel des weissen Arseniks gibt Turner **) folgendes an: Nachdem man, nach

*) Journ. de Ch. med. III. 124.

**) Kastner's Archiv. XI. 397.

nach der Methode von Christison, Schwefelarsenik durch schwarzen Fluſs reducirt, und, wie wöhnlich, nur Spuren von regulinischem Metall, aus den im Jahresb. 1826., p. 116., entwickelten Gründen, erhalten hat, soll man das zugeschmolzene Ende der 3 Z. langen und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Z. weiten Röhre abschneiden, und das Arsenik, vermittelst der Flamme einer Spirituslampe, in der Röhre so lange hin und her jagen, bis es sich oxydirt hat, worauf man, unter dem Microscop, die arsenichte Säure leicht an ihrer octaëdrischen Form erkennen kann.

Bei medicolegalen Proben auf Arsenik ist bekanntlich die Ausfällung durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Flüssigkeit, die leichteste Art, das Arsenik von den thierischen Materien abzuscheiden. Eine Methode, um aus dem so erhaltenen Schwefelarsenik das Arsenik zu reduciren, habe ich im Jahresb. 1826., p. 118., angegeben; da aber diese Methode mit verschiedenen Umständlichkeiten verknüpft ist, so führte ich im Jahresb. 1827., p. 124., noch eine andere weit einfachere an, die darin besteht, daſs man das Schwefelarsenik durch einen feinen, glühenden Eisendrath, über den man dasselbe in Dampfform treibt, reducirt. Dieser Versuch hat jedoch den Fehler, daſs es von höchst unbedeutenden Umständen abhängt, ob das Arsenik abgeschieden wird, oder ob es mit dem Schwefeleisen in Verbindung bleibt, und diese Umstände hat man nicht in seiner Gewalt, so daſs die Probe sehr oft miſsglückt, und das ganze Schwefelarsenik vom Eisen absorbirt wird. Man kann dann zwar immer die Gegenwart des Arseniks dadurch entdekken, daſs man den Eisendrath herausnimmt, und

in der offnen Luft erhitzt, wobei man den Arsenikgeruch erkennt; aber diefs kann doch unsicher sein. Ich habe deshalb auf vielfache Weise versucht, das Arsenik aus dem Schwefelarsenik sicherer, unmittelbar und ohne Verlust zu reduciren, und es ist mir diefs endlich folgendermafsen geglückt: Man knetet das Schwefelarsenik, wie gewöhnlich bei den Löthrohrproben, mit überschüssigem kohlensauren Natron und etwas Wasser zusammen, und legt es in eine an dem einen Ende zur Dicke einer Stricknadel ausgezogenen, und an beiden Enden offenen Glasröhre. Da es schwer ist, dasselbe auf die richtige Stelle in der Röhre zu legen, so streicht man die feuchte Masse von der Messerspitze, womit man sie gemischt hat, auf ein kleines Stück einer ausgezogenen Glasröhre, und schiebt dieses bis auf 1 Zoll Entfernung von dem ausgezogenen Ende in die Röhre hinein. Sie wird nun gelinde erhitzt, so dafs das Schwefelarsenik mit dem Natronsalz zusammenschmilzt. Hierauf leitet man in die Röhre einen schwachen Strom von Wasserstoffgas, welches zuvor über Chlorcalcium gestrichen ist, und sobald die Luft ausgetrieben ist, erhitzt man die, nun aus arsenikschwefligem Salz bestehende Masse mit der Flamme einer Spirituslampe bis zum vollen Glühen, was man zuletzt noch mit Hülfe des Löthrohrs verstärken kann. Das Arsenik wird vom Wasserstoff (indem sich wasserstoffschwefliges Schwefelarsenik bildet) reducirt, und setzt sich in dem kalten Theil der Röhre ab, woraus es allmählig, unter fortdauernder Gasentwickelung, durch die Flamme in den ausgezogenen Theil der Röhre getrieben werden kann, wo es spiegelnd wird. Auf diese Weise läfst sich das Arsenik in metallischer Form

aus unwägbaren Spuren von Schwefelarsenik darstellen, und so durch seine Eigenschaften erkennen. — Es versteht sich von selbst, daſs der Wasserstoffgasstrom nur sehr gemäſsigt sein darf, und daſs sowohl die Schwefelsäure als das Zink, woraus man das Gas entwickelt, arsenikfrei sein müssen. Am sichersten wendet man destillirte Schwefelsäure oder reine Salzsäure und Eisen zur Entwickelung des Gases an.

Jodarsenik.

Serullas hat gezeigt *), daſs bei der Destillation eines Gemenges von 3 Th. Jod und 1 Th. Arsenik Jodarsenik übergeht, und als eine orangerothe, krystallinische Masse erstarrt. Beim Uebergieſsen mit Wasser wird es zersetzt, und es scheidet sich eine weiſse, perlmutterglänzende, krystallinische, zuerst von Plisson entdeckte Materie ab, während sich im Wasser Jodwasserstoffsäure auflöst. Man hält die hierbei niederfallende Substanz für eine Verbindung von Arsenik mit Jod und Sauerstoff, aber Serullas fand, daſs sie bei der Sublimation in Metall und Jodarsenik zerlegt wurde. Nach Plisson erhält man dieselbe Substanz durch Digestion von Arsenik und Jod mit Wasser. Sie verdiente, näher untersucht zu werden.

Selen, neue Oxydationsstufe desselben.

Mitscherlich hat eine neue Oxydationsstufe des Selens entdeckt, welche eine starke, der Schwefelsäure analoge Säure ist, die nun Selensäure genannt werden muſs, während die schon bekannte den Namen selenichte Säure bekommt. Sie wurde dadurch entdeckt, daſs Selenblei vom Harz mit Salpeter verpufft wurde, und man nachher den Salpeter von dem vermutheten gewöhnli-

*) Journ. de Chemie med. III. 602.

chen selensauren Kali, welches in Wasser sehr leichtlöslich ist und nicht krystallisirt, durch Krystallisation trennen wollte. Dabei schofs aber ein Salz an, welches ganz wie schwefelsaures Kali aussah, welches aber auf Kohlen verpuffte, und beim Kochen mit Salzsäure Chlor gab. — Die Darstellung der Säure gibt Mitscherlich auf folgende Art an: Man verbrennt Selenblei mit gleichen Theilen salpetersaurem Natron und trennt die Salze durch Auflösen vom Bleioxyd. Die Auflösung wird rasch eingekocht, wobei sich selensaures Natron ausscheidet. Nachdem diefs bis zu einem gewissen Grade geschehen ist, wird die klare, warme Auflösung abgegossen, die nachher beim Erkalten krystallisirtes salpetersaures Natron absetzt. Durch Einkochen liefert die Mutterlauge wieder wie zuerst selensaures Natron, und nachher beim Erkalten wieder salpetersaures Natron. Das selensaure Salz wird vom salpetersauren durch wiederholte Krystallisation getrennt, es hält aber immer noch einen Antheil schwefelsaures Salz zurück. Zur Abscheidung des Schwefels mufs das Selen aus dem Salze durch Erhitzen desselben mit Salmiak reducirt werden; das Selen wird ausgewaschen, durch überschüssige Salpetersäure in selenichte Säure verwandelt, die saure, salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit Natron gesättigt, zur Trockne abgedampft, und die Masse in einem Platintiegel geschmolzen. Das Salzgemenge, welches nun, statt selenichtsaures, selensaures Natron enthält, wird in Wasser aufgelöst, genau mit Salpetersäure neutralisirt, und dann mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das niedergefallene selensaure Bleioxyd wird ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die saure Flüssigkeit wird zuerst durch Kochen vom überschüssigen Gas befreit, dann ab-

gedampft, und zuletzt bei einer Temperatur concentrirt, die bis zu +280° gehen kann. Man erhält dann eine, der Schwefelsäure ähnliche, dickflüssige, farblose, saure Flüssigkeit, von 2,6 bis 2,62 spec. Gewicht; über +280° darf sie nicht erhitzt werden, sie zersetzt sich sonst, unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Bildung von selenichter Säure. Diefs geschieht, bevor noch die Säure alles Wasser, welches sie noch über die zur Constitution einer wasserhaltigen Säure nöthigen Menge enthält, verloren hat. Diese Quantität beträgt 12,38 p. C. Aber die Säure fängt schon bei einem Wassergehalt von ungefähr 16 p. C., oder wenn 2 At. Säure mit 3 At. Wasser verbunden sind, sich zu zersetzen an. Beim Vermischen mit Wasser erzeugt sie, wie Schwefelsäure, Wärme. Eisen und Zink löst sie mit Wasserstoffgasentwickelung auf, von Kupfer wird sie zu selenichter Säure reducirt; auch löst sie Gold auf, nicht aber Platin. Von schweflichter Säure wird sie nicht zersetzt, eben so wenig von Schwefelwasserstoffgas. Mit Salzsäure zersetzt sie sich im Kochen unter Entwickelung von Chlor; sie bildet dadurch eine Art von Königswasser. Nachdem sie mit Salzsäure gekocht und das Chlor ausgetrieben worden ist, wird sie von schweflichter Säure zersetzt. Sie ist nächst der Schwefelsäure die stärkste der Säuren, und steht in ihrer Verwandtschaft der Schwefelsäure so wenig nach, dafs selensaurer Baryt nicht vollständig von Schwefelsäure zersetzt wird. Die Salze, welche sie bildet, sind mit denen der Schwefelsäure isomorph, sie nehmen eine gleiche Atomenanzahl von Krystallwasser auf, und lassen sich im Aeufseren durchaus nicht von jenen unterscheiden, kurz die Selensäure verhält sich zur Schwefelsäure wie die

Arseniksäure zur Phosphorsäure. Sie besteht aus 1 Atom Radical und 3 Atomen Sauerstoff, was in 100 Th. 62,32 Selen und 37,68 Sauerstoff ausmacht; ihre Sättigungscapacität ist 12,56.

Reduction des Selens durch Metalle.

Nach Fischer reducirt das Silber und alle Metalle, die electropositiver sind, als Silber, das Selen aus der selenichten Säure. Das Silber verbindet sich dabei mit Selen, und schwärzt sich dadurch, wie vom Schwefel; Fischer fand, dafs Schwefelsäure, die $\frac{1}{50000}$ ihres Gewichts selenichte Säure enthält, das Silber schwärzte. Ist mehr selenichte Säure eingemischt, so löst sich das Selensilber vom Silber in Schuppen ab. Man kann sich des Silbers als Reagens auf Selen in Schwefelsäure bedienen.

Bromselen.

Ein Bromselen ist von Serullas beschrieben worden *). Es wird durch Vermischen von 1 Th. Selen mit 5 Th. Brom erhalten. Die Vereinigung geht mit grofser Heftigkeit und Erhitzung vor sich; beim Erkalten erstarrt das Bromselen zu einer rothgelben Masse, die sich ohne Farbe in Wasser auflöst. Bei der Destillation wird es theilweise zersetzt.

Salze. Verschiedene Krystallform und Wassermenge derselben, je nach der Temperatur, wobei sie krystallisiren.

Ich habe im Jahresb. 1828, p. 152., die von Mitscherlich weiter entwickelte Entdeckung von Haidinger angeführt, dafs zuweilen ein und dasselbe Salz in verschiedenen Formen anschiefst, je nachdem die Temperatur der Auflösung höher oder niedriger ist. Mitscherlich hat seine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt **). Er hat gezeigt, dafs schwefelsaures und selensaures Natron, die von Wasser in der gröfsten Menge bei

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 349.

**) Poggend. Annalen XI. 323.

+33°, und in geringerer bei niedrigerer oder höherer Temperatur aufgelöst werden, bei +33° mit derselben Anzahl von Wasseratomen, und in der bekannten Form des Glaubersalzes krystallisiren; daſs aber die Krystalle, wenn sie in einer mehr als +33° warmen Auflösung anschieſsen, kein Wasser enthalten, und sowohl unter sich als auch mit schwefelsaurem und selensaurem Silberoxyd isomorph sind. — Schwefelsaures Zinkoxyd, Nikkeloxyd und schwefelsaure Talkerde, sowie selensaures Zinkoxyd und selensaure Talkerde, krystallisiren, die beiden letztern bei +15°, und die drei erstern bei gewöhnlicher Lufttemperatur, in völlig isomorphen Formen, die zu dem prismatischen System gehören; aber schwefelsaures Nickeloxyd und selensaures Zinkoxyd, zwischen +15° und 20°, und selensaures Nickeloxyd bei gewöhnlicher Temperatur, schieſsen in unter sich übereinstimmenden Formen an, die zu dem quadratoctaëdrischen System gehören, also von den vorher genannten abweichen. Nimmt man die zum prismatischen System gehörenden, bei +15° angeschossenen Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxyd, und setzt sie in einem verschlossenen Gefäſse im Sommer der Sonne aus, so findet man sie nach einigen Tagen undurchsichtig geworden, ohne daſs sie aber ihre Form verloren haben. Zerbricht man sie, so findet man sie aus Quadratoctaëdern zusammengesetzt, die zuweilen einige Linien Durchmesser haben; die kleinsten Theilchen haben also in dem starren Körper, ohne vorhergegangenen flüssigen Zustand, ihre Lage geändert, und sich in den Verhältnissen zusammengefügt, denen sie bei der Krystallisation aus einer warmen Auflösung gefolgt sein würden. Prismatische Krystalle von

selensaurem Zinkoxyd, auf einem Papier der Sonne ausgesetzt, verändern schon in wenigen Augenblikken ihre Textur; und zeigen inwendig Quadratoctaëder. Selensaures Nickeloxyd krystallisirt auch bei niedrigen Temperaturen nur in dieser Form. Selensaures Zinkoxyd kann aus derselben Auflösung in drei ungleichen Formen anschiefsen, nämlich aus einer warmen Auflösung in der gewöhnlichen Form von schwefelsaurem Manganoxydul, bei einer niedrigeren Temperatur in Quadratoctaëdern, und endlich in der Kälte in der prismatischen Form. Die erste von diesen drei Formen rührt von einem geringeren Gehalt an Krystallwasser, aber die beiden letzteren sind nur von der Temperatur abhängig und enthalten dieselbe Menge Krystallwasser. In Beziehung auf den ungleichen Krystallwassergehalt der Salze, möge noch Folgendes angeführt werden: schwefelsaures Eisenoxydul schiefst aus einer im Kochen gesättigten Auflösung, bei +80° in Krystallen an, die zum prismatischen System gehören, und die weniger Wasser, als die gewöhnlichen, enthalten. Man bekommt sie auch von grofsen gewöhnlichen Krystallen, wenn man sie in Alkohol kocht; sie behalten dann zwar die äufsere Form bei, aber beim Zerbrechen findet man darin Höhlungen von entwichenem Krystallwasser, in denen sich die neuen Krystalle gebildet haben. Essigsaure Strontianerde krystallisirt bei +15° mit 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz, bei einer niedrigeren Temperatur aber mit 4 Atomen Wasser auf 1 Atom Salz, und diese schmilzt dann bei +20° in ihrem Krystallwasser. Essigsaure Baryterde krystallisirt bei +15° mit 1 Atom Wasser, aber unter +15° mit 3 Atomen, und ist dann mit essigsaurem Bleioxyd isomorph, wel-

ches ebenfalls dieselbe Anzahl von Wasseratomen enthält.

Verwitterung der Salze.

Gay-Lussac hat den Wasserverlust beim Verwittern mehrerer Salze untersucht *), und hat gefunden, dafs z. B. schwefelsaures Natron sein sämmtliches Krystallwasser verliert, dafs aber phosphorsaures und kohlensaures Natron, je nach verschieden trockner Witterung, veränderliche Quantitäten verlieren, die selten über die Hälfte gehen, und die nicht vorzugsweise bei solchen Verhältnissen stehen bleiben, die geraden Atomenzahlen entsprechen.

Allgemeine Ansichten über die Salze und über den Begriff von Salz.

In der Abhandlung über jene neue Klasse von Salzen, die Schwefelsalze genannt worden sind, und welche sich in den Abhandlungen der K. Akademie für 1825 findet, habe ich einige Ansichten über die Salze dargelegt, und sie auch im Jahresb. 1827., p. 184., in der Kürze aus einander gesetzt. Ich theilte die Salze ein in *Amphidsalze*, die aus einem electronegativen und einem electropositiven zusammengesetzten Körper bestehen, z. B. aus einer oxydirten Basis und einer Säure, einer Schwefelbasis und einer durch Schwefel, als electronegativen Elementes, gebildeten Säure, und in *Haloïdsalze*, die aus einem Salzbilder und einem electropositiven Metall bestehen. Hieraus folgte wiederum bei den einfachen electronegativen Körpern die Eintheilung in Basenbilder (Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur), in Salzbilder (Chlor, Brom, Jod, Fluor) und in Radicale der Säuren (Phosphor, Arsenik, Kohlenstoff etc.). Nachdem diese Ideen allgemeiner bekannt gemacht worden waren, sind sie bestritten worden, und

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 334.

man hat besonders den von mir aufgestellten Unterschied zwischen Salz- und Basen-Bilder für unrichtig erklärt. Um die Unrichtigkeit dieser Unterscheidung zu erweisen, hat Boullay d. j. eine sehr interessante Reihe von Versuchen über die gegenseitigen Verbindungen der Jodmetalle bekannt gemacht, und diese Abhandlung selbst Mémoire sur les *jodures doubles* *) genannt; über die Veranlassung zu diesen Versuchen äufsert er sich folgendermafsen **): „Dans le dernier mémoire que M. Berzelius vient de publier, il établit entre le soufre, l'oxygène et les autres corps négatifs, une distinction fondée sur la faculté que les prémiers possédent, de donner naissance à des bases et à des acides par leur combinaison avec les metaux. Si cette proprieté était particulière à quelques corps, elle caractériseroit certainement d'une manière tranchée ceux qui en seroint douées.

Il n'en est pas ainsi; du moins pour le chlore, l'iode et le fluore, etc.“

Schon vor Boullay hatte v. Bonsdorff***) gleiche, aber nicht so positiv ausgesprochene Ansichten geäufsert, die er durch eine Untersuchung über die Verbindungen verschiedener Chlormetalle, besonders des Quecksilberchlorids, mit electropositiveren Chlormetallen zu erweisen suchte, und in Folge deren er ersteres als eine Säure, und die letzteren als Basen betrachtete, was er noch dadurch zu beweisen sucht, dafs die Auflösung des Chlorids in Wasser das Lackmuspapier rö-

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXIV. 337.

**) Journal de Pharm. XII. 638.

***) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 142.

thet, aber diese Eigenschaft nach der Vereinigung mit Chlorkalium verliert.

Endlich so hat Poggendorff *), bei Anführung der Abhandlungen von Bonsdorff und Boullay, mich gewissermaſsen aufgefordert, diese Frage zur Entscheidung zu bringen. — Ich bin aber weit entfernt, dieſs auch nur versuchen zu wollen. Ich will bei dieser Gelegenheit nur Einiges hinzufügen, das zur Beleuchtung des Status quaestionis dienen kann, der hauptsächlich von der verschiedenen Bedeutung abhängt, die von beiden Seiten dem Worte *Salz* beigelegt worden ist. Ich habe dabei einen gewissen Begriff über die gegenseitige Neutralisation der Bestandtheile festgesetzt, hergeleitet von den Eigenschaften des Körpers, den ich Salz nenne. Demnach nenne ich Kochsalz und Salpeter Salze, weil sich die Bestandtheile in denselben in gleicher Art von Neutralität befinden, so daſs ja die Chemiker, so lange sie in ihrem Urtheile nur von den äuſseren Eigenschaften geleitet wurden, sie beide für Salze hielten, und im Allgemeinen muſs ich wieder in Erinnerung bringen, daſs ich mit dem Begriff von Basis und Säure Nichts verknüpfe, was die Zusammensetzung betrifft, sondern nur was sich auf die Eigenschaften bezieht. Ich nenne daher Kali, Ammoniak und Strychnin *Salzbasen*; Phosphorsäure, Weinsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure) *Säuren*, ungeachtet der groſsen Verschiedenheit sowohl in der Natur als der Anzahl der Bestandtheile; und um mit einem noch sprechenderen Beispiele zu zeigen, wie ich es verstehe, daſs die Eigenschaften einer

*) Dessen Annalen XI. 126.

Verbindung, und nicht die Anzahl ihrer Bestandtheile bestimmen muſs, zu welcher Klasse sie gehört, nenne ich die Verbindung des Mangans mit einem Atom Sauerstoff eine Salzbasis, und die Verbindung von 2 At. Mangan mit 5 At. Sauerstoff eine Säure, ungeachtet sie beide nur aus zweien, und zwar absolut denselben Elementen bestehen; und ich glaube, daſs dasselbe alle Chemiker thun. Nachdem ich nun gezeigt habe, daſs ich meine Begriffe von Basis, Säure und Salz ganz und gar nach den Eigenschaften, und nicht nach der Anzahl der Bestandtheile richte, darf es Niemand wundern, daſs ich kaustisches Natron und Kochsalz nicht zu derselben Klasse von Körpern aus dem Grunde rechne, weil sie beide eine gleiche Anzahl von Bestandtheilen haben, sondern daſs ich sie von einander trenne und Natron eine Salzbasis nenne, weil es Eigenschaften besitzt, die dem Kochsalz gänzlich mangeln, Kochsalz dagegen ein Salz, weil das Natron, nachdem es mit einer Säure gesättigt worden, und nun entstanden ist, was wohl, wenigstens gegenwärtig, Jedermann ein Salz nennen wird, analoge Eigenschaften wie das Kochsalz erhalten hat. — Diese einfachen Begriffe, die noch vor wenigen Jahren so auſser allem Zweifel gehalten wurden, daſs eine Auseinandersetzung derselben für etwas höchst überflüssiges gehalten worden wäre, liegen nun der von mir gegebenen Eintheilung zu Grund, und ich sollte glauben, daſs, wenn man die Eintheilung der electronegativen einfachen Körper mit dem Grunde dafür vergleicht, erstere annehmbar befunden werden sollte.

Nach dieser Erklärung will ich Boullay's Ansicht mit seinen eigenen Worten anführen:

„Je vais chercher à poser la question nettement et dans toute la simplicité qu'elle parait avoir réellement. Lorsque l'oxygène se combine avec un autre corps, il en résulte généralement un corps composé doué d'une tendance acide ou basique. L'union de deux composés de ce genre, doués de proprietés opposées, donne naissance à des sels plus ou moins bien definis. *L'idée de sel rapporte donc toujours à l'union de deux corps composés eux mêmes.* Sous ce point de vue, les chlorures, les jodures, les sulfures ne sont point de sels, et ressemblent *théoriquement* aux oxides d'une manière, qui paraitra tout à fait évidente, à quiconque voudra bien examiner avec attention l'ensemble des travaux, qui concernent ces corps."

Aus dem Angeführten folgt also, daſs Boullay nur solche für Salze ansieht, die aus zwei zusammengesetzten Körpern bestehen, und aus diesem Grunde betrachtet er das Kochsalz, Jodnatrium, Fluornatrium nicht als Salze, weil sie nur zwei Elemente enthalten, und in Folge ihrer Zusammensetzung müssen sie daher in dieselbe Klasse mit den Oxyden dieser Metalle, d. h. mit den Salzbasen, daselbst zusammengestellt werden.

Die Frage wäre also: Ist es richtiger, die Bedeutung der Benennungen Salz und Salzbasis nach der Anzahl der Bestandtheile oder nach den Eigenschaften der Verbindungen zu bestimmen?

Wird Ersteres, worauf Boullay besteht, angenommen, so ergibt es sich, daſs Chlor, Brom und Jod mit den electronegativsten Körpern keine Verbindungen geben, die ein Bestreben hätten, sich mit den Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen der electropositiveren Metalle zu vereinigen.

Chlorschwefel z. B. verbindet sich nicht mit Chlorkalium, was doch wohl der Fall sein müfste, wenn man letzteres als zu den Basen, und ersteren zu den Säuren gehörend betrachtet. Dagegen bekommt man eine Klasse von Säure-Radicalen, die von den electropositiveren Metallen gebildet werden, wenn man z. B. Chlornickel, Chloreisen, Chlorzink, Chlormangan mit Chlorammonium oder Chlorkalium vereinigt. Es ist daher nothwendig, die Chlorverbindungen dieser Metalle, in Beziehung auf Salmiak und Chlorkalium, die Basen wären, als Säuren zu betrachten, und Liebig *) hat ein hierher passendes, specielles Beispiel von einem Doppelsalz angeführt, welches aus Chlormagnesium und Chlorkalium besteht, in welchem also das Chlormagnesium die Säure sein würde. Mir ist aufserdem nicht bekannt, dafs man gefunden habe, dafs man diese für einfache angesehenen Salze jemals zu Doppelsalzen verbunden gefunden habe.

Liegen auf der anderen Seite bei Bestimmung des Begriffs von Salz und Salzbasis die Eigenschaften zu Grund, so werden diese Verbindungen von Chlornickel, Chloreisen etc. mit Chlorammonium etc. als Doppelsalze betrachtet, ähnlich den entsprechenden Verbindungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Nickeloxyd, Eisenoxydul etc. mit schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak oder Kali, mit denen sie auch in den äufseren Eigenschaften zuweilen so grofse Aehnlichkeit haben, dafs sie wohl schwerlich, ohne Reactionsprobe oder Untersuchung der Krystallform, von einander zu unterscheiden sind.

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 71.

Ich habe nun, vielleicht mit zu großer Ausführlichkeit, die beiden Ansichten dargestellt; ein Jeder kann bei sich selbst leicht entscheiden, welche von beiden, nach seiner Art zu sehen, die natürlichste und für eine richtige Auffassung dieses Gegenstandes zulässigste ist. Es ist klar, daſs, welcher Ansicht man auch den Vorzug geben mag, die electrischen Beziehungen zwischen den sich verbindenden Körpern immer dieselben bleiben, und daſs also z. B. bei der Vereinigung von Quecksilberchlorid mit Chlorkalium, ersteres der electronegative, und letzteres der electropositive Bestandtheil ist, gleich wie Säure und Base in einem Salz, und gleich wie im Alaun die schwefelsaure Thonerde in Beziehung auf das schwefelsaure Kali die Rolle einer Säure spielt. — Im Zusammenhang mit dem nun Angeführten, will ich die Untersuchungen von von Bonsdorff, Boullay und Liebig über diesen Gegenstand angeben. v. Bonsdorff *) hat Verbindungen von Quecksilberchlorid mit den Chlorüren von Kali, Natron, Ammoniak, den alkalischen Erden, den eigentlichen Erden und einigen Metalloxyden beschrieben. Er schlägt für das Quecksilberchlorid in der französischen Nomenclatur den Namen *acide chloro-hydrargyrique*, und für seine Salze *chloro-hydrargyrates* vor. Das Doppelsalz vom Chlorid mit Kalium schieſst in seidenglänzenden, feinen Nadeln an, ist in Wasser leichtlöslich, und besteht aus 4 Atomen Chlorid auf 1 At. Chlorkalium; das Natriumsalz krystallisirt in 6seitigen Prismen, und enthält auf 1 At. Kochsalz 2 At. Chlorid, etc. v. Bonsdorff führt an, daſs er

v. Bonsdorff über doppelte Chlorüre.

*) Am oben angef. Orte.

ähnliche Verbindungen zwischen Platinchlorid und den Verbindungen des Chlors mit Kupfer, Zink, Mangan und Eisen gefunden habe, die alle in sechsseitigen Prismen anschiefsen; auch zeigt er die Existenz der später von Boullay untersuchten, doppelten Jodverbindungen an.

Boullay über doppelte Jodüre.

Boullay *) beginnt die Beschreibung der von ihm dargestellten Verbindungen mit der zwischen Jodwasserstoff und Quecksilberjodid. Er fand nämlich, dafs sich 1 Atom Jodwasserstoff mit einem Atom von jenem Jodid verbindet, wenn man in einer concentrirten Jodwasserstoffsäure so viel Jodid, als sie auflösen kann, auflöst, und dafs Wasser aus dieser Auflösung die halbe Menge vom Jodid niederschlägt, so dafs die übrige Flüssigkeit aus 2 At. Jodwasserstoff und 1 Atom Jodid besteht. Diese Verbindungen werden durch folgende Formeln vorgestellt: $HI + HgJ$ und $2HI + HgJ$. Eine ähnliche Verbindung gibt auch das Quecksilberchlorid mit Salzsäure, die nach Boullay aus $HCl + 2HgCl$ besteht.

Quecksilberjodid mit *Jodkalium*. Wird eine concentrirte Auflösung vom letzteren mit Jodid im Ueberschufs gekocht, so erhält man in der Auflösung eine Verbindung von $KJ + 3HgJ$. Aber beim Erkalten zersetzt sich diese Auflösung, das Jodid schlägt sich nieder oder krystallisirt, und es bleibt zuletzt in der Auflösung ein Doppelsalz, welches durch Abdampfen in prismatischen, glänzenden, schwefelgelben Krystallen erhalten werden kann, die aus $KJ + 2HgJ + 3H$ bestehen. Dieses Salz verändert sich nicht in der

*) Am schon angef. Orte.

der Luft, verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser, schmilzt dann zu einer rothen Flüssigkeit, aus der sich bei höherer Temperatur das Jodid sublimirt. Von Wasser wird es nicht vollständig aufgelöst, sondern in einem gewissen Grade unter Abscheidung von Jodid zersetzt; Alkohol und Aether lösen dasselbe ohne Zersetzung auf. Säuren bilden damit ein Kalisalz und scheiden das Jodid ab. Die Auflösung in Wasser enthält eine dritte Verbindung, die aus $KJ + HgJ$ besteht, und läfst beim Abdampfen eine nicht krystallisirende, gelbe, in Wasser wieder lösliche Masse zurück.

Mit *Jodnatrium* entstehen entsprechende Verbindungen, von denen jedoch nur die mit 1 Atom von jedem Salze einige Beständigkeit hat, und auch diese wird beim Eintrocknen in der Wärme zersetzt. In der Luft zerfliefst sie, zersetzt sich aber nicht. *Jodammonium* bildet ebenfalls diese drei Verbindungen, von denen die mittlere den Krystallen vom Kaliumsalz so ähnlich ist, dafs sie im Aeufseren nicht von einander zu unterscheiden sind. Auch *die Radicale der alkalischen Erden* geben diese drei Sättigungsstufen, die indessen von geringer Beständigkeit sind. Diefs ist noch mehr mit *Zink* der Fall.

Boullay hat ferner eine sehr merkwürdige Verbindung zwischen dem Jodür und dem Jodid des Quecksilbers dargestellt, die aus einem Atom beider, oder, wenn man lieber will, aus $Hg^2 J^3$, besteht. Er zeigte, dafs das grüne Jodür durch sehr geringe Verwandtschaften, z. B. durch Digestion mit Jodkalium, in Jodid und metallisches Quecksilber zerlegt werde; als er aber ein Gemenge von salpetersaurem Quecksilberoxydul und

Quecksilberoxyd mit Jodkalium fällte und diesen Niederschlag mit einer warmen Auflösung von Kochsalz digerirte, löste sich Jodid darin auf, bis zuletzt eine gelbe Masse zurückblieb, die vom Salz nicht weiter verändert wurde, und die sich bei der Analyse als jene intermediäre Jodverbindung erwies. Man erhält sie auch, wenn man das gefällte Gemische von Jodür und Jodid mit Alkohol behandelt, welcher das überschüssige Jodid auszieht, und die gelbe Verbindung zurückläſst. Endlich kann man diese Verbindung auch erhalten, wenn man in Jodkalium halb so viel Jod auflöst, als es schon enthält, und damit salpetersaures Quecksilberoxydul fällt.

Jodkalium und Jodblei vereinigen sich in zwei Verhältnissen. Die eine davon ist $KJ + 2PbJ$ und wird durch Schütteln von überschüssigem Jodblei mit einer verdünnten Auflösung von Jodkalium erhalten; diese Verbindung kann in seidenglänzenden Krystallnadeln erhalten werden, die von einer hinlänglichen Menge Wassers vollständig in sich auflösendes Jodkalium und in ungelöst bleibendes Jodblei zerlegt werden kann. Das andere Salz wird erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung von Jodkalium mit einer, zur Sättigung unzureichenden Menge Jodblei schüttelt; es bildet sich dann zuerst ein Salz in glänzenden, octaëdrischen Krystallen, welches aus $2KJ + PbJ$ besteht, und nachher setzt sich das zuvor erwähnte ab *).

Von *Zinnjodür* mit den Jodverbindungen der *Radicale der Alkalien und alkalischen Erden* hat

*) Einige weitere, wenig wichtige Angaben über dieses Doppelsalz finden sich im Journ. de Pharm. XIII, 304 u. 308.

Boullay leichtlösliche Doppelsalze hervorgebracht, indem er die letzteren in einer concentrirten Auflösung von Zinnchlorür auflöste, bis letzteres vollständig zersetzt war, und sich noch das Doppelsalz mit dem Jodür gebildet hatte. Sie sind krystallisirbar und gelb; das mit Ammonium ist grünlich. Sie bestehen aus einem Atom vom alkalischen Jodür mit 2 Atomen Zinnjodür.

Zwischen *Jodsilber* und *Jodkalium* hat er zwei Verbindungen gefunden. Die eine, KJ+AgJ, entsteht, wenn man Jodkalium mit Jodsilber im Ueberschufs digerirt. Sie ist sehr leichtlöslich und krystallisirt erst bei starker Concentration der Flüssigkeit. Alkohol zersetzt sie in der Kälte, aber kochendheifser löst dieselbe auf und setzt sie beim Erkalten in Krystallen ab. Die zweite, die aus 2KJ+AgJ besteht, wird durch Digestion von Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium erhalten, wobei sich die Masse zu einer Zusammenhäufung von kleinen weifsen Krystallen verbindet.

Boullay fand ferner, dafs sich Chlor- und Jod-Verbindungen mit einander vereinigen können. Er fand, dafs sich Quecksilberjodid beim Digeriren in einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium oder Chlorammonium auflöst, so dafs die Verbindung auf 5 At. vom alkalischen Salz 1 Atom Jodid aufnimmt. Diese Verbindungen, die nur in flüssiger Form existiren, können jedoch auch blofse Auflösungen sein, und von Temperatur, Wassermenge etc. abhängig sein. Ferner fand er, dafs, wenn man, bis zur völligen Sättigung, Quecksilberjodid in einer kochendheifsen concentrirten Auflösung von Quecksilberchlorid auflöst, beim Erkalten ein gelber Niederschlag ent-

steht, der aus 1 Atom Chlorid und 1 Atom Jodid besteht.

Versuche von Liebig über Doppelsalze von Chlor und Jod.

Liebig, welcher ähnliche Ansichten wie v. Bonsdorff und Boullay anzuwenden versuchte, dabei aber auf Schwierigkeiten stiefs, die ihn veranlafsten sie aufzugeben *), hat verschiedene, diese Materie betreffende Verbindungen untersucht. Die Verbindung von Chlorkalium mit Quecksilberchlorid fand er nur aus 1 At. von jedem zusammengesetzt, was also ein, von dem von Bonsdorff analysirten verschiedenes Doppelsalz ist. Er untersuchte auch die zuletzt erwähnte Verbindung vom Quecksilber mit Chlor und Jod, die durch Sättigen einer kochenden Auflösung von Sublimat mit Quecksilberjodid erhalten wurde, wobei sich nicht, wie bei Boullay's Versuch, ein gelber Niederschlag bildete, sondern sich beim Erkalten der Flüssigkeit farblose, dendritische Krystalle absetzten, die 2 Atome Chlorid auf 1 At. Jodid enthielten. Andere Verbindungen wurden erhalten, als Cyankalium mit Chlorsilber oder Jodsilber digerirt wurde, wobei sich diese auflösten und nachher beim Abdampfen krystallisirte Doppelsalze gaben. Sie bildeten sich nicht, als Chlorkalium oder Jodkalium mit Cyanquecksilber behandelt wurde, sondern dann entstand Jod- oder Chlorsilber und Cyansilberkalium. Die von Caillot entdeckte Verbindung von Quecksilbercyanid mit Jodkalium (Jahresbericht 1824, pag. 110.) fand Liebig aus 2 At. Cyanid und 1 At. Jodkalium zusammengesetzt. Er erhielt dieselbe, indem er zu einer Auflösung von Jodkalium in Alkohol eine Auflösung

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XIX. 251.

von Cyanquecksilber mischte, wobei sich die Verbindung niederschlägt; nach dem Trocknen hat sie einen, dem polirten Silber nahe kommenden Glanz. Sie enthält kein Krystallwasser. Vermischt man eine kochende Auflösung von salpetersaurem Quecksilber mit Jodkalium, filtrirt und dampft ab, so schiefsen dabei glänzende Schuppen an, die ein Doppelsalz von salpetersaurem Quecksilber und Jodquecksilber sind. Vom kochenden Wasser wird dasselbe zersetzt.

Phosphorichtsaure Salze.

H. Rose hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung der phosphorichtsauren Salze untersucht *). Der Sauerstoff der Säure verhält sich zum Sauerstoff der Basen =3:2. Die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser sehr leichtlöslich und schwer zu krystallisiren. Sie scheinen 2 Atome Wasser zu enthalten, oder gerade so viel, als erforderlich ist, um in der Glühhitze die phosphorichte Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, wobei sie auch Wasserstoffgas ohne Phosphorgehalt entwickeln. Die Salze von Baryt, Strontian und Kalk sind schwerlöslich, und enthalten 2 Atome Wasser. Bei ihrer Zersetzung durch trockne Destillation geht, aufser Wasserstoffgas, eine Portion Wasser und etwas Phosphorwasserstoffgas über, und der Rückstand ist, selbst nach starkem Glühen, roth, und hinterläfst, beim Auflösen in Salzsäure, etwas weniger als 1 Proc. Phosphor von der Art zurück, die man rothen Phosphor oder Phosphoroxyd zu nennen pflegt. Was dieser Körper ist, wie er gebildet wird, und durch welche Kraft er im Glühen vom

*) Poggend. Annalen IX. 23.

Salze zurückgehalten wird, hat Rose noch nicht untersucht.

Das Talkerdesalz ist in Wasser, wiewohl nur schwierig, auflöslich; beim Abdampfen im luftleeren Raum setzte die Auflösung das Salz als eine krystallinische Kruste ab. Es enthält sehr viel Krystallwasser und gibt, wenn es, nach Verjagung des Wassers, in einer Retorte erhitzt wird, eine sehr lebhafte Feuererscheinung (dasselbe ist auch mit phosphorsaurer Talkerde der Fall). Das Zinkoxydsalz ist schwerlöslich, beim Kochen wird die Auflösung gefällt, und der Niederschlag ist kein basisches Salz. Es enthält 6 Atome Wasser. Das Manganoxydulsalz ist schwerlöslich und schlägt sich nieder, ist aber nicht unlöslich; es hat einen Stich ins Amethystfarbene, und enthält 2 Atome Wasser. Bei der trocknen Destillation gibt es zuweilen, nicht immer, eine ähnliche Feuererscheinung, wie das Talkerdesalz. Der Wassergehalt dieses Salzes kann durch starke Hitze beim Trocknen bis auf 1 At. vermindert werden, und dann gibt das Salz bei der trocknen Destillation das oben, p. 80., angeführte, eigene Phosphorwasserstoffgas, und wird schwarz. Nach der Auflösung in Salzsäure bleibt viel (ungefähr 3 Proc.) von einer schwarzen Substanz zurück, die gröfstentheils aus Phosphor besteht. Das Eisenoxydulsalz ist schwerlöslich, fällt weifs nieder, oxydirt sich aber leicht in der Luft. Bei der Destillation gibt es ein lebhaftes Feuerphänomen, entwickelt reines Wasserstoffgas, und enthält also 2 At. Wasser. Das Eisenoxydulsalz ist weifs und wird niedergeschlagen; beim Aufkochen der Auflösung setzt sich noch mehr davon ab. Bei der Destillation zeigt es ein lebhaftes

Feuerphänomen; es besteht aus $Fe\ddot{P}$. Nach dem Glühen bleibt ein Oxydulsalz zurück. Das Thonerdesalz ist ebenfalls etwas auflöslich und schlägt sich beim Kochen nieder; bei der trocknen Destillation zeigt es keine Feuererscheinung, und das sich entwickelnde Gas enthält Phosphor. Beryllerde, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd und Titanoxyd verbinden sich mit der phosphorichten Säure zu weifsen, schwerlöslichen Niederschlägen, die man durch Vermischen ihrer neutralen Chlorverbindungen mit einem neutralen phosphorichtsauren Salze erhält. Chromoxydul, Kobaltoxyd und Nickeloxyd geben gefärbte Niederschläge. Die von Bleioxyd und Zinnoxydul sind ungefärbt, aber deshalb merkwürdig, weil sie nur ein Atom Wasser enthalten, und also beim Erhitzen das zuvor erwähnte Gas geben. Alle diese Salze sind in einigem Grade in Wasser löslich, aber weniger in kochendheifsem, als in kaltem, weshalb sie beim Aufkochen besser ausgefällt werden. Das Beryllerde- und das Kobaltoxydsalz geben bei der Destillation Feuererscheinung, die übrigen aber nicht. Das Blei- und das Zinnsalz werden schwarz, und lassen Phosphor in derselben Modification, wie der aus dem Manganoxydulsalz, zurück.

Aufser diesen neutralen hat Rose mehrere saure und basische phosphorichtsaure Salze untersucht *). Saure phosphorichtsaure Baryterde ist in Wasser löslich und schiefst unregelmäfsig an; sie besteht aus $\dot{Ba}\ddot{P}+2\frac{1}{2}\dot{H}$; jedoch möchte dieser Wassergehalt wohl schwerlich als zuverlässig angenommen werden können, zumal da das Salz

*) A. a. O. p. 215.

keine freie Behandlung verträgt, wenn man es bestimmt in trocknem Zustand haben will. Ein anderes Salz, welches als ein Niederschlag erhalten wurde, als man die Auflösung des sauren mit Ammoniak in geringem Ueberschuſs vermischte, bestand aus $5\dot{B}a + 3\ddot{P} + \dot{H}$, ist aber wahrscheinlich nichts Anderes, als ein zufälliges Gemenge von $\dot{B}a^3\ddot{P}^2$ und neutralem Salz. Bleioxyd bildete mit phosphorichter Säure kein saures Salz, dagegen aber ein basisches, welches durch Digestion des neutralen mit kaustischem Ammoniak erhalten wurde. Seine Analyse näherte sich der Formel $\dot{P}b^4\ddot{P} + 2\dot{H}$.

Schwefelsaures Kali.

Phillips hat ein saures schwefelsaures Kali von ungewöhnlicher Zusammensetzung beschrieben, welches bei der Destillation von gleichen Th. Salpeter und Schwefelsäure erhalten wurde; als er das dabei zurückbleibende saure Salz in wenigem warmen Wasser auflöste und erkalten lieſs, bildeten sich feinfaserige Krystalle, die von dem gewöhnlichen zweifach schwefelsauren Salze ganz verschieden waren. Durch die Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung: 52,45 Schwefelsäure, 42,8 Kali und 4,75 Wasser, und sie sind daher als eine Art von Doppelsalz von Kali und Wasser zu betrachten, das aus $\dddot{S}\dot{H} + 2\dot{K}\dddot{S}$ besteht.

Salpetersaures Natron.

Marx *) hat gezeigt, daſs das regelmäſsig krystallisirte salpetersaure Natron dieselbe doppelte Strahlenbrechung, wie der Kalkspath hat, aber in bedeutend höherem Grade. Wird es rechtwinklig auf seine Krystallaxe geschliffen, so

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XIX. 165.

gibt es im polarisirten Lichte dasselbe schwarze Kreuz und dieselben gefärbten Ringe, wie der Kalkspath, und zwar vorzüglich schön; dieser Umstand verdient von den Naturforschern beachtet zu werden, da man sich solche Krystalle nach Belieben verschaffen und mit Leichtigkeit schleifen kann. Sie lassen sich, wie der Kalkspath, leicht nach natürlichen Durchgängen spalten.

Kochsalz. Doppelsalz mit schwefelsaurem Natron.

Marx *) hat ferner die Krystallform von Kochsalz untersucht, welches bei starker Kälte aus einer gesättigten Auflösung anschiefst. Seine Grundform ist eine ungleichschenklige, vierseitige Pyramide, und die Krystalle gehören zu dem prismatischen System. Bei dieser Gelegenheit fand Marx, als die Temperatur zufälligerweise bis auf —24° sank, dafs sich kleine, nadelförmige, sechsseitige Prismen, mit sechsseitiger Zuspitzung aus der Auflösung absetzten, die beim Zerbrechen ebenen Querbruch zeigten. In der kalten Luft verwitterten sie, schmolzen aber in der Wärme. Bei der Untersuchung ergaben sie sich als ein zuvor unbekanntes Doppelsalz aus schwefelsaurem Natron und Chlornatrium.

Chlornatron.

Die bleichende und geruchzerstörende Flüssigkeit, welche Labarraque in Gebrauch gebracht hat, und welche man erhält, wenn 15 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron in 40 Th. Wasser aufgelöst und mit so viel Chlorgas gemischt werden, als man von 2 Th. Braunstein und 6 Th. Salzsäure bekommt, ist der Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, um zu erfahren, in welcher Form das Chlor darin enthalten sei, oder, woraus die bleichende Flüssigkeit bestehe. Be-

*) A. a. O. p. 161.

kanntlich nehmen die französischen Chemiker an, dafs dieselbe eine Verbindung von Chlor und Natron sei, wonach die bleichende Eigenschaft derselben auf der Reduction des Natrons zu Natrium beruhen mufs, eben so wie dieselbe, beim Bleichen mit Chlorwasser, auf der Reduction des Wassers zu Wasserstoff beruht.

Da indefs die einfachen Körper sich sehr selten mit den Oxyden verbinden, so haben viele Anstand genommen, diefs ohne alle weitere Untersuchung anzunehmen, wiewohl es scheint, als sei die Möglichkeit einer solchen Verbindung dadurch erwiesen, dafs das Jod sich mit der Kalk- und Talkerde zu braunen Verbindungen vereinigt, wenn man Jodkalium mit jodsaurer Kalk- oder Talkerde mischt und abdampft. Es ist indefs bis jetzt noch nicht untersucht, ob diefs wirklich Verbindungen von Jod mit den oxydirten Metallen sind; sie können eben so gut Gemenge sein von basisch jodsauren Salzen (zu deren Bildung die Jodsäure grofse Neigung hat) mit Jodmetallen, welche doppelt so viel Jod enthalten, als die gewöhnlichen, zumal da ähnliche Verbindungen schon sonst beim Kalium und Natrium bekannt sind. So lange also dieser Umstand nicht ausgemacht ist, können diese farbigen Verbindungen von Jod mit Kalkerde und Talkerde zu keinem Beweise dienen.

Granville hat sich bemüht, diese Frage durch Versuche zu beantworten *). Er übersättigte eine Natronauflösung mit Chlor, und fand, dafs dieselbe die von Labarraque angegebenen Eigenschaften zeigte; als er sie aber abdunstete,

*) The quaterly Journal of Sciens. N. S. Tom. I. p. 371.

fand er, daſs das Chlor fort ging, und daſs das zurückbleibende Salz ein Gemenge von chlorsaurem Natron und Kochsalz war. Hieraus schloſs er, daſs in der bleichenden Flüssigkeit nur der Ueberschuſs von Chlor, welchen sie auch ohne alle Gegenwart von Natron enthalten könne, das Bleichende sei.

Faraday hat späterhin bemerkt, Granville habe seinen Entzweck dadurch verfehlt, daſs er die Basis mit Chlor übersättigte und folglich chlorsaures Natron bildete, da doch Labarraque vorschreibe, daſs dieselbe nur mit der aus einer gewissen Quantität Braunstein und Salzsäure entwickelten Menge Chlors gesättigt werden solle. Wenn man dieſs befolgt, wird, nach Faraday, kein chlorsaures Natron gebildet, und die Flüssigkeit hat ganz die bleichende Eigenschaft des Chlors. Wenn dieselbe schnell eingekocht wird, geht kein Chlor fort, und man erhält ein Salz, welches noch den eigenthümlichen Geschmack und die bleichende Kraft der Flüssigkeit besitzt. Wenn man aber die Lösung in einem offenen Gefäſse sich selbst überläſst, so entweicht allmählig Chlor, und es schieſst nur kohlensaures Natron an, was nur davon herzurühren scheint, daſs in dieser Flüssigkeit doppelt kohlensaures Alkali während der Operation entstanden ist, welches, wenn die Flüssigkeit durch freiwillige Verdunstung concentrirt wird, unter Entweichung von Chlor wieder in gewöhnliches kohlensaures Alkali zurückgeht; beim Kochen dagegen wird das Bicarbonat zersetzt und das Chlor bleibt in der Verbindung. Durch diese und einige andere Versuche hat Faraday zu zeigen gesucht, daſs diese Verbindung Aufmerksamkeit verdiene, ohne übrigens eine Ver-

muthung zu äufsern, wie man ihre Zusammensetzung anzusehen habe.

Phillips *) hat hernach denselben Gegenstand untersucht, und dabei gefunden, dafs man diese neue Verbindung durch Abdunsten bis zur Salzhaut in feinen nadelförmigen Krystallen erhalten könne, welche, wenn sie an der Luft liegen, ihr Chlor verlieren. Er betrachtet diese Krystalle als aus Chlor und kohlensaurem Natron zusammengesetzt.

Dingler, der Sohn, hat in einer sehr weitläuftigen Abhandlung mit weniger Erfahrung als die vorhergehenden Chemiker, und deshalb mit gröfserer Neigung, sich an eine gewisse Meinung festzuhalten, gesucht, den Knoten zu zerhauen, statt ihn aufzulösen **). Er fängt nämlich an, die Sache damit abzumachen: „Unter den einfachen nicht metallischen Körpern haben das Jod und das Chlor die Eigenschaft sich mit den Metalloxyden zu vereinigen und damit salzartige Verbindungen darzustellen. Das Jod verbindet sich wie der Blaustoff geradezu mit den Metalloxyden; diese Verbindungen desselben sind aber noch sehr wenig untersucht. Das Chlor hingegen vereinigt sich mit den Metalloxyden nur dann, wenn diese selbst zuvor eine chemische Verbindung mit Wasser eingegangen haben, oder also im Zustande von Hydraten sind; es behält in seiner Vereinigung mit diesen Körpern seine chemischen Eigenschaften bei u. s. w."

Was die Jodverbindungen betrifft, so habe ich in dem Vorhergehenden die Möglichkeit ge-

*) Phil. Magaz. and Ann. of Phil. I. 376.

**) Dingler's Polytechn. Journ. XXVI. 223.

zeigt, daſs sie das, wofür man sie hält, nicht sind. Daſs sich Cyan mit den Metalloxyden verbinde, ist hingegen ein Irrthum, wenn damit nicht solche Verbindungen gemeint sind, in denen sich Cyan zersetzt, die hier indeſs wohl nicht als Beweis angeführt werden können.

Weiterhin äuſsert Dingler folgendes: „Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. entbinden aus dem Chlorkalk reines Chlorgas, welches, wenn ihm keine atmosphärische Luft beigemengt ist, nicht nur vom Wasser, sondern auch von Quecksilber und Kalilauge vollkommen verschluckt wird, und daher weder salzsaures Gas noch Sauerstoff enthält. Das durch Säuren entbundene Gas explodirt auch nicht, wenn man es bis + 150° R. erhitzt, und wird nach dem Erhitzen auch wie zuvor von Quecksilber und Kalilauge vollständig absorbirt. Dieſs beweist, daſs die Meinung von Berzelius, der das Kalkchlorür für chlorichtsauren Kalk hält, unrichtig ist; denn wenn dem wirklich so wäre, müſste durch die Säuren aus dem Chlorkalk entweder Chlorgas oder Sauerstoffgas entbunden werden, und dann könnte das Gas von Quecksilber und Kalilauge nur zum Theil absorbirt werden, oder es müſste sich chlorichtsaures Gas entwickeln, welches sich aber beim Erhitzen unter Explosion zersetzt. Auch müſste der Chlorkalk, wenn er ein chlorichtsaures Salz wäre, immer eine sehr beträchtliche Menge salzsauren Kalk enthalten, so daſs er wohl sehr bald an der Luft zerflieſsen würde; er kann aber, wie ich mich überzeugt habe, mehrere Wochen der Luft ausgesetzt werden, ohne so viel Wasser anzuziehen, daſs er wirklich zerflieſst."

Veranlaſst durch die positive Widerlegung, die ich hier von einem jungen Chemiker erhalten habe, der mit den Schwierigkeiten der Entscheidung dieser Sache nicht bekannt zu sein scheint, will ich hier einige Worte über meine Ansichten und meine Gründe für dieselben sagen, obgleich sie schon in mein *Lärbok i Kemien*, 1. *Del. Andr. Upl.* (*Stockholm* 1817) *p.* 489. 628. 631. eingerückt sind, in Folge von Versuchen, die Behufs der Bearbeitung dieses Buches angestellt wurden.

Ich löste in reinem kohlensauren Kali so viel Chlorkalium auf, als dieſs aufnehmen wollte, und leitete durch eine am Ende trichterförmig erweiterte Röhre Chlor in die Flüssigkeit. Nach wenigen Augenblicken begann Chlorkalium niederzufallen, und als der Boden einen Zoll hoch damit bedeckt war, besaſs die Flüssigkeit noch die Eigenschaft, geröthetes Lackmuspapier erst blau zu färben und dann zu bleichen. Ich schied das Salz ab. Es war Chlorkalium, das nur eine Spur von chlorsaurem Kali enthielt. Dieſs letztere Salz ist indeſs bekanntlich so schwerlöslich, daſs es bei seiner Bildung gröſstentheils sich ausscheidet. Folglich hatte sich bei dieser Quantität Chlorkalium nicht mehr chlorsaures Kali gebildet, als in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben konnte, was indeſs so wenig war, daſs es kaum in Betracht kommen konnte. Es hatte sich also hier an dessen Stelle eine andere Verbindung gebildet, die den Sauerstoff enthielt, welchen das Kalium des niedergefallenen Chlorkaliums hatte fahren lassen; und sie muſste sich in der bleichenden Flüssigkeit befinden, deren eigenthümlicher Geruch, Geschmack und bleichende Eigenschaft an chlorichte Säure erinnern, ganz so wie schweflichtsaure und

phosphorichtsaure Salze nach der in ihnen enthaltenen Säure schmecken.

Ich nahm nun die bleichende Flüssigkeit, welche vom Chlorkalium getrennt war, und sättigte sie vollständig mit Chlor; jetzt wurde chlorsaures Kali gefällt, das ganz wenig Chlorkalium enthielt.

Hieraus zog ich den Schluſs: daſs wenn man Chlor in eine Auflösung von Kali leite, anfänglich chlorichtsaures Kali gebildet werde, das aufgelöst bleibe, und Chlorkalium, das, sobald die Flüssigkeit mit demselben gesättigt sei, sich ausscheide; daſs die Bildung der chlorichten Säure fortfahre, bis das Alkali zu einem gewissen Grade gesättigt sei, daſs aber, wenn man mehr Chlor hineinleite, um die Basis vollkommen zu sättigen, sich die in dem aufgelösten Salze enthaltene chlorichte Säure, mittelst des durch das Chlor von der Basis abgeschiedenen Sauerstoffs, zu Chlorsäure oxydire, und daſs deshalb in dem Salze, welches sich ausscheide, weit mehr chlorsaures Kali als Chlorkalium enthalten sei.

Da die bleichenden Flüssigkeiten, welche man durch unvollkommne Sättigung von Natron oder Kalk mit Chlor erhält, im Geruch, Geschmack und an bleichender Kraft sich ganz wie das Kalisalz verhalten, dessen Natur ich als unzweideutig ansehe, so schloſs ich der Analogie nach, daſs diese Verbindungen gleichfalls chlorichtsaure seien, die durch vollständige Sättigung der Basis in chlorsaure verwandelt würden.

Ich komme nun zu Dingler's Widerlegung. Wir wollen voraussetzen, daſs meine Ansicht auch für den Chlorkalk richtig sei, und daſs das Chlor, welches von Kalkhydrat absorbirt wird,

wirklich in Chlorcalcium und chlorichtsauren Kalk verwandelt werde; dann müssen die Theilchen beider Salze gleichmäſsig vertheilt liegen, und, wenn man eine Säure hinzusetzt, muſs das Calcium in dem Chlorcalcium sich auf Kosten der chlorichten Säure oxydiren, um sich mit der Säure vereinigen zu können, und es muſs folglich Chlor frei werden, gerade so, wie wenn man Schwefelarsenik in kaustischem Kali auflöst und eine Säure hinzufügt, dasselbe sich wiederum niederschlägt, gleich als wenn es bei seiner Auflösung nicht theilweise zersetzt worden wäre. Was ferner den Umstand betrifft, daſs der Chlorkalk nicht an der Luft zerflieſst, was derselbe nach Dingler's Meinung thun müſste, wenn er Chlorcalcium enthielte, so ist dieſs ganz unrichtig, denn es ist ein basisches Salz, da bekanntlich Chlorcalcium sich mit Kalkhydrat zu einem festen Salze vereinigt, welches schwerlöslich ist und erst zerflieſst, wenn es durch die Kohlensäure der Luft neutralisirt worden ist. Man braucht sich nur an das Verhalten der Masse zu erinnern, welche bei der Destillation des Ammoniaks aus Salmiak und kaustischem Kalk zurückbleibt, wenn, wie es gewöhnlich geschieht, der letztere in Ueberschuſs zugesetzt worden ist.

Dingler hat gefunden, daſs der Chlorkalk immer Chlorcalcium und dennoch keinen chlorsauren Kalk enthalte; aber er hat nicht angegeben, wohin seiner Meinung nach der Sauerstoff gegangen sei, der doch nothwendig bei der Bildung des Chlorcalciums abgeschieden worden sein muſs. Er hat ferner gefunden, daſs der Chlorkalk, wenn er destillirt wird, erst Chlor und dann Sauerstoff, nebst ein wenig Chloroxyd liefere, und

er

er schließt daraus, daß der Chlorkalk zuerst Chlor verliere, und dann in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk verwandelt werde. Aber in diesem Falle läßt sich nicht einsehen, warum Chlor entweicht, da, wenn die Verbindung Chlorkalk gewesen wäre, kein Grund vorhanden ist, weshalb ein Theil Chlor entweichen und nicht Alles in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk verwandelt werden sollte. Ist dagegen die Verbindung ein Gemenge aus basischem Chlorcalcium und chlorichtsaurem Kalk, so ist klar, daß das letztgenannte Salz sich in ein chlorsaures verwandelt, und zwar dadurch, daß ein Theil Chlor entweicht.

Die Entscheidung dieser Frage ist an sich leicht, sobald sie nicht in einen Meinungsstreit übergeht. Ich habe gezeigt, daß wenn man Chlor mit einer Lösung von Kali verbindet, worin zuvor Chlorkalium bis zur Sättigung aufgelöst ist, die Flüssigkeit wenige Augenblicke hernach durch Absetzung von Chlorkalium trübe wird, und dieses eine ganze Zeit lang fortfährt, ohne daß chlorsaures Kali gebildet wird. Die bleichende Flüssigkeit, die man bekommt, enthält also, außer Kali und Chlor, auch Sauerstoff. Aber wie der Sauerstoff darin enthalten sei, läßt sich unmöglich auf eine solche Weise ausmachen, daß darüber kein Streit entstehen könne. Sicher ist, daß derselbe entweder mit dem Chlor, oder mit dem Kali, oder mit dem Wasser verbunden ist. Wäre in der Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd mit Chlorkalium gemengt oder verbunden, so müßte dieß Superoxyd durch hineingebrachtes Silber oder Platin leicht zersetzt werden, besonders so lange ein Ueberschuß von Alkali in der Flüssigkeit befind-

lich ist; aber diefs geschieht nicht. Kaliumsuperoxyd geht, wenigstens so weit wir wissen, unzersetzt keine Verbindungen mit andern Körpern ein. Dagegen hat das Chlor einen Oxydationsgrad, welcher, analog der salpetrichten Säure, aus zwei Atomen Chlor und 3 Atomen Sauerstoff besteht, und eine eigene Säure ausmacht; denn diese Verbindung röthet erst Lackmuspapier und bleicht es dann, und aus ihrer analogen Zusammensetzung mit der salpetrichten, phosphorichten und arsenichten Säure läfst sich schliefsen, dafs sie auch Verbindungen mit Basen eingehen könne, wenn auch nicht direct, doch indirect, wie es auch der Fall mit der salpetrichten Säure ist. Man hat also zwischen den drei Verbindungen zu wählen: Chlorkalium mit Wasserstoffsuperoxyd, Chlor mit Kaliumsuperoxyd, und chlorichte Säure mit Kali, wovon die letzte offenbar die wahrscheinlichste ist.

Damit stimmt auch die Thatsache überein, dafs diese Verbindung, wenn man sie bei Ausschlufs der Luft vorsichtig abdampft, ein eignes krystallisirtes Salz bildet, dessen Auflösung bleichend wirkt. Wird die Lösung gekocht, so erhält man Sauerstoff, der entweicht, und Chlorkalium mit chlorsaurem Kali, welches niederfällt.

Diese Erscheinungen zeigen, dafs die chlorichtsauren Salze unter gewissen Umständen auf zweierlei Art zersetzt werden können, nämlich: *a*) dadurch, dafs sie ihren Sauerstoff abgeben, wie beim Bleichen, oder beim Kochen, wobei dann das Salz in Chlormetall verwandelt wird, und *b*) dadurch, dafs sich von 1 Atom des Salzes der Sauerstoff trennt und 2 Atome desselben in chlorsaures Salz verwandelt. Diese Sauerstoffentwicklung, welche schon Berthollet beobach-

tet hat, beweist deutlich, daſs bei der Bildung der bleichenden Flüssigkeit der Sauerstoff darin eine sehr lockere Verbindung eingeht, und daſs dieselbe also etwas anderes als eine bloſse Verbindung von Chlor und Alkali ist.

Bei der Vereinigung von Chlor mit Kalkhydrat kann man nicht mit gleicher Bestimmtheit, wie im vorigen Falle, zeigen, daſs Chlorcalcium gebildet werde, da die Masse in fester Form bleibt. Löst man dieselbe in Wasser, so erhält man, wie bekannt, eine alkalische bleichende Flüssigkeit.

Gay-Lussac zeigte, daſs diese Flüssigkeit die Silberlösung fällt; da er aber annahm, daſs diese Verbindung nichts anderes als Chlorkalk sey, so glaubte er auch, diese Fällung entstehe dadurch, daſs in dem Augenblick der Zersetzung, indem das Chlor den Kalk fahren lasse, Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd, welches aufgelöst bleibt, gebildet werden. Die Gegenwart des letzteren zeigte er dadurch, daſs er die Flüssigkeit abdunstete und den Rückstand erhitzte, wobei Sauerstoff entwickelt wurde und Chlorsilber zurückblieb *). Diese Versuche, welche im Jahre 1819 bekannt gemacht wurden, sind nebst denen, welche ich vorhin anführte, die einzigen, welche, so viel ich weiſs, angestellt worden sind, um die Frage zu entscheiden. Ich will nun einige Versuche anführen, die ich gelegentlich angestellt habe.

Aus dem, was Gay-Lussac angenommen hat, scheint zu folgen, daſs, wenn die Auflösung des Chlorkalks mit salpetersaurem Silber in Ueber-

*) Ann. de Ch. et de Ph. XI. 109.

schufs versetzt worden ist, alles Chlor in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd verwandelt sein, und die Flüssigkeit ihr Bleichvermögen verloren haben müsse. Diefs zu untersuchen schien mir leicht zu sein. Ich löste also Chlorkalk in Wasser und fällte die Lösung mit neutralem salpetersauren Silberoxyd. Der Niederschlag war schwarz, indem die überschüssige Basis Silberoxyd gefällt hatte. In dem Maafse, als der Ueberschufs an Basis auf diese Weise abnahm, wurde die Flüssigkeit immer mehr und mehr bleichend, und zuletzt entstand in einem Augenblick ein heftiges Aufbrausen, es entwickelte sich Sauerstoffgas, und die bleichende Kraft war verschwunden.

Es war also klar, dafs der erste Niederschlag Chlorsilber enthielt, das von dem Sauerstoffe, welcher sich nun entwickelte, abgeschieden war. Wiewohl diese Erscheinung zu beweisen schien, dafs die Lösung etwas anderes als Chlorsilberoxyd enthielt, so liefs sich doch nicht leicht entscheiden, ob diefs ein Oxydationsgrad des Chlors oder Wasserstoffsuperoxyd war, auf welche beide das Silberoxyd zersetzend wirken könnte. Wasserstoffsuperoxyd reducirt bei seiner Zersetzung das Silberoxyd; ich wusch daher den schwarzen Niederschlag gut aus und übergofs ihn dann mit Salzsäure, um hernach mit Ammoniak das Chlorsilber von dem reducirten Silber zu trennen; aber die Salzsäure verwandelte die schwarze Masse augenblicklich in Chlorsilber, unter Entwicklung von ein wenig Chlor. Es war diefs also nicht reducirtes Silber, sondern gerade im Gegentheil Silbersuperoxyd.

Ich versuchte nun den Chlorkalk mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Bleioxyd

zu fällen. Diefs fällte im Augenblick eine weifse Masse, die bald anfing gelb zu werden. Ich setzte sogleich das Bleisalz in Ueberschufs hinzu; die Masse wurde dick wie ein Brei gefällt; sie war im ersten Augenblick weifs, fing aber schnell an gelb zu werden. Dieselbe wurde auf ein Filtrum gebracht, und das Durchgegangene, das nun Bleisalz in Ueberschufs enthielt, bleichte eben so wie zuvor, nur schneller. Die Masse auf dem Filtrum wurde fortwährend dunkler und zuletzt braun. Diese allmählige Oxydation des ausgefällten basischen Bleisalzes bliebe unerklärlich, wenn die Fällung von Chlorblei, die sogleich und in so großer Menge geschieht, dadurch entstände, dafs das Chlor bei seiner Verbindung mit Bleioxyd sogleich in Chlorblei und chlorsaures Bleioxyd verwandelt würde.

Es ist klar, dafs, nachdem die Fällung von Chlorblei geschehen ist, die Lösung noch eine oxydirende Substanz enthält, welche ihre oxydirende Wirkung auf das Bleioxyd fortwährend ausübt. Bei diesem Versuche entstand keine Entwicklung von Sauerstoffgas, aber die filtrirte, bleichende Flüssigkeit trübte sich allmählig, wurde sauer und setzte einen braunen Niederschlag ab, während Chlor in derselben frei wurde. Diese Entbindung von Chlor in der Flüssigkeit, während Bleisuperoxyd ausgefällt wird, kann wohl schwerlich als eine Folge der anwesenden Salpetersäure erklärt werden, dafs nämlich das Bleioxyd (wenn man dasselbe als mit Chlor verbunden in der Flüssigkeit annimmt) etwa auf Kosten der Salpetersäure des überschüssig zugesetzten neutralen Bleisalzes sich zu Superoxyd oxydirt und das Chlor habe fahren lassen; auch kann man wohl

nicht annehmen, dafs diefs auf Kosten des Wassers oder eines Theils des im salpetersauren Bleioxyd enthaltenen Bleioxyds geschehen sei; denn alsdann hätten Salzsäure und Chlorblei entstehen müssen. Dagegen kann diefs nur dadurch geschehen sein, dafs das Bleioxyd, sowohl das des salpetersauren als des chlorichtsauren Salzes, die chlorichte Säure zu Chlor reducirte, während es sich selbst überoxydirte.

So weit ich gegenwärtig sehe, ist diese Thatsache entscheidend. Da das Bleisuperoxyd kein Sauerstoffgas, sondern Chlor aus der Flüssigkeit entwickelte, so ist klar, dafs das, wodurch bei dem früheren Versuche das Silberoxyd in Superoxyd verwandelt wurde, kein Wasserstoffsuperoxyd war.

Ich mischte nun Chlorkalk mit Wasser und setzte darauf Salpetersäure zu, bis die Masse sich ganz aufgelöst hatte. Sie roch durchaus nicht nach Chlor, bleichte eingetauchtes Lackmuspapier augenblicklich, und schmeckte vollkommen wie chlorichtsaures Kali. Auf die Haut gebracht, gab diese Flüssigkeit einen eigenen Geruch, ganz gleich mit dem, welchen Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. Ich liefs deshalb einen Tropfen von derselben auf der Hand eintrocknen, aber derselbe erzeugte nicht den milchweifsen Fleck, den Wasserstoffsuperoxyd hervorbringt. Es ist also ziemlich sicher, dafs die bleichende Substanz darin nicht Wasserstoffsuperoxyd ist, wiewohl diefs auf dieselbe Weise bleicht, nämlich vermöge einer Oxydation.

Diese völlig neutrale Auflösung roch nicht im geringsten nach Chlor. Ein Tropfen neutrales, salpetersaures Silberoxyd fiel darin als ein

weifser Klumpen nieder. Ich mischte sie darauf auf einmal mit einem Ueberschufs des Silbersalzes (das Salz war eingetrocknet und wieder aufgelöst worden); es entstand ein farbloser Niederschlag, und die Flüssigkeit roch nicht im geringsten nach Chlor. Sie wurde schnell filtrirt; sie ging schnell durch's Filtrum, schmeckte zugleich nach Silber und chlorichter Säure, und bleichte eben so schnell und vollkommen wie vor der Fällung *). Sie begann aber bald trübe zu werden, es fällte sich Chlorsilber, und es bildete sich chlorsaures Silberoxyd, in demselben Verhältnisse als die bleichende Kraft abnahm; zuletzt wurde sie wieder klar, reagirte sauer auf Lackmus, ohne zu bleichen und ohne nach Chlor zu riechen.

Als die Flüssigkeit mit Silberoxyd gemischt war, zersetzte sich also das chlorichtsaure Salz unter Entwicklung von Sauerstoffgas; als dieselbe aber keinen Bestandtheil enthielt, der desoxydirend wirken konnte, zerfiel dieses Salz in ein Atom Chlorsilber, welches sich niederschlug, und in zwei Atome chlorsaures Silberoxyd, welche aufgelöst blieben.

Aus dem Angeführten ist folglich klar, dafs Gay-Lussac's Versuch in seinem Endresultat richtig ist, dafs aber derselbe keineswegcs beweist, dafs das Chlorsilber, welches beim ersten Vermischen von Chlorkalk mit salpetersaurem Silber-

*) Bei der Anstellung dieses Versuches kann man sich am besten der Silberlösung bedienen, um zu bestimmen, wann die Auflösung neutral sei; denn so lange der Silberniederschlag gefärbt ist, enthält die Flüssigkeit einen Ueberschufs von Kalk, und wenn dieselbe nach geschehener Fällung nach Chlor riecht, enthält sie Säure in Ueberschufs.

oxyd niederfällt, nur von dem in der Flüssigkeit aufgelösten Chlorkalk und nicht von dem in ihr enthaltenen Chlorcalcium herrühre.

Wenn vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirte chlorichtsaure Kalkerde mit salpetersaurem Bleioxyd in Ueberschufs gefällt wird, so entsteht augenblicklich ein Magma von weifsem Chlorblei, das schnell sich überoxydirt, und die farblos durchgegangene bleichende Flüssigkeit wird schnell gelb, und fängt an nach Chlor zu riechen, sobald sie sich durch braunes Bleioxyd trübt.

Ich glaube durch diese Versuche, so weit es für jetzt möglich ist, bewiesen zu haben, dafs, wenn Chlor auf nassem Wege mit einer oxydirten Basis vereinigt wird, dieselbe Zersetzung wie bei Verbindung des Schwefels mit einer Salzbasis entsteht, nur dafs, statt der Schwefel unterschweflichte Säure und Schwefelmetalle bildet, das Chlor ein Chlormetall und einen niederen Oxydationsgrad als die Chlorsäure bildet, welcher sich mit dem Oxyde zu einem Salz verbindet. Diefs Salz besitzt eine grofse Neigung, Sauerstoff abzugeben, und dadurch hat es die ausgezeichnete Bleichkraft. Wenn dasselbe mit gewissen organischen Körpern zusammenkommt, so oxydirt und zerstört es dieselben, wodurch es selbst in Chlormetall verwandelt wird. Von einigen electronegativen Metalloxyden, welche das Wasserstoffsuperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzen, wird auch dieses Salz unter Sauerstoffentwickelung in Chlormetall verwandelt, und da die Cohäsion der Verbindungen zu Hülfe kommt, d. h. da der Unterschied in der Löslichkeit des Chlormetalls und des chlorsauren Salzes sehr grofs ist; so wird

dasselbe allmählig von selbst in chlorsaures Salz und Chlormetall zersetzt.

Welcher Oxydationsgrad dieſs sei, entscheiden die Versuche nicht; da aber das Chloroxyd nicht bleicht, Verbindungen von einem Atome Chlor sowohl mit einem Atome als mit zwei Atomen Sauerstoff bis jetzt nicht bekannt sind, so bleibt, wiewohl ich die Möglichkeit nicht läugnen will, daſs die bleichenden Verbindung ein solches Oxyd enthalten können, nur die Annahme übrig, daſs es die Verbindung von 2 Atomen Chlor mit 3 Atomen Sauerstoff sei, welche, wegen ihrer analogen Zusammensetzung mit der salpetrichten und phosphorichten Säure, chlorichte Säure genannt werden kann, und von welcher man annehmen darf, daſs sie Verbindungen mit Basen einzugehen vermag.

Eine Thatsache, die gegen diese Ansicht zu sprechen scheint, ist gewiſs die, daſs die bleichenden Verbindungen, wie man weiſs, sowohl durch die Kohlensäure der Luft, als auch durch einen Strom von kohlensaurem Gas sich vollständig zersetzen lassen, unter Entwicklung von Chlor, das langsam, aber vollständig entweicht. Man könnte glauben, daſs, wenn man auch die leichte Zersetzbarkeit des chlorichtsauren Salzes zugäbe, doch das Chlormetall nicht zersetzt werden würde. Aber jedes frei werdende Atom der chlorichten Säure oxydirt einen Theil des Metalls im Chlormetall, und die Kohlensäure bildet so ein Bicarbonat, das vom Chlor nicht zersetzt wird; sobald das auf diese Weise ausgeschiedene Chlor entweichen kann, geht die Zersetzung ununterbrochen fort. Auf gleiche Weise kann man ein auf nas-

sem Wege in kaustischem Kali aufgelöstes Schwefelarsenik oder Schwefelzinn durch kohlensaures Gas ausfällen, wenn man dasselbe lange in die Flüssigkeit leitet, ohne dafs man die geringste Spur von der arsenichten Säure oder dem Zinnoxyd wahrnimmt, womit das Kali verbunden gewesen ist, weil diese die Basis oxydiren, mit der sich die Kohlensäure verbinden soll.

Jodichtsaures Natron.

Mitscherlich *) hat eine neue Verbindung von Natron mit Jod entdeckt, deren Verhalten zeigt, dafs sie weder Jodnatrium noch jodsaures Natron ist, die aber entweder ein Doppelsalz von beiden oder jodichtsaures Natron sein mufs. Man löst Jod in kaustischem Natron auf, bis sich die Auflösung eben zu färben anfängt, und läfst sie dann an einer warmen Stelle freiwillig verdunsten. Es setzen sich nach und nach sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche ab, die sich im polarisirten Licht als einaxig verhalten, und sich in kaltem Wasser unverändert auflösen, sich aber beim Uebergiefsen mit wenigem und heifsem Wasser auf die Weise zersetzen, dafs sich Jodnatrium auflöst und jodsaures Natron ungelöst bleibt. Krystalle von jodsaurem Natron, bei $+5^{\circ}$ angeschossen, verwandeln sich, wenn sie mit einer concentrirten Auflösung von Jodnatrium unter $+15^{\circ}$ übergossen werden, nach und nach in dieses Salz. Ueber $+15^{\circ}$ geschieht es nicht. Bei Bestimmung der Natur dieses Salzes zeigten sich Schwierigkeiten. Mitscherlich hält dasselbe für jodichtsaures Natron, aus dem Grunde, weil, wenn seine Auflösung mit einer zur Sättigung des Natrons nicht zureichenden

*) Poggend. Annalen XI. 162.

Menge Salzsäure vermischt wird, sich Jod niederschlägt und Jodsäure frei wird, in Folge einer ähnlichen Zersetzung, wie die unterschweflichte Säure beim Freiwerden aus Verbindungen erleidet. Diefs läfst sich jedoch so erklären, dafs zugleich Jodwasserstoffsäure und Jodsäure frei werden, und erstere eine gewisse Menge von letzterer zersetzt. Will man dagegen annehmen, dafs dieses Salz ein Doppelsalz von Jodnatrium mit jodsaurem Natron sei, so haben wir zwar keine Beispiele von gleicher Art aufzuweisen, aber zur Stütze einer solchen Vermuthung fehlen uns doch nicht Beispiele von Doppelsalzen aus Haloïdsalzen und Sauerstoffsalzen (Jodquecksilber und salpetersaures Quecksilber) oder aus Sauerstoffsalzen und Schwefelsalzen (Salpeter mit wolframschwefligem Schwefelkalium). Auch fand Mitscherlich, dafs, beim Vermischen der Auflösung dieses Salzes mit einem Barytsalze, jodsaurer Baryt niederfiel und Jodbaryum in der Auflösung blieb. Der relative Gehalt der Bestandtheile dieses Salzes würde die Frage entscheiden können.

Neue Form von Borax.

Payen *) hat gezeigt, dafs der Borax, wenn er aus einer warmen Auflösung anschiefst, eine andere Krystallform, als die gewöhnliche, annimmt, und eine andere Portion Krystallwasser enthält. Seine Krystallform gehört dann zu dem regulären System und ist octaëdrisch, und sein Wassergehalt beträgt 30 Procent, was 5 Atome ausmacht.

Oxydation durch chlorichtsauren Kalk.

Die Wirkungen des chlorichtsauren Kalkes als Oxydationsmittels sind von Dingler d. j. **) untersucht worden. Derselbe hat gezeigt, dafs

*) Journ. de Ch. med. III. 594.

**) Dingler's polytech. Journal XXVI. 231.

jenes Salz den Phosphor und Schwefel sehr rasch zu Säuren oxydirt, die sich dann mit der Kalkerde vereinigen. Kohle wirkt nicht darauf. Zink, Eisen und Quecksilber werden davon oxydirt; Zinn, Kupfer und Silber, selbst in zertheiltem Zustand, werden davon nicht verändert. Ammoniak wird davon, besonders bei gelindem Erwärmen, unter Entwickelung von Stickgas und Bildung von Chlorcalcium zersetzt. Chromoxydulhydrat wird davon allmählig in braunes Oxyd und Säure verwandelt. Manganoxydul, Nickeloxyd und Kobaltoxyd werden davon höher oxydirt, Kupferoxyd dagegen nicht, aber sowohl dieses als die Superoxyde von Kobalt und Nickel bewirken in dem überschüssigen Chlorkalk eine Entwickelung von Sauerstoffgas, wodurch dieser nach und nach in Chlorcalcium verwandelt wird, ganz ähnlich, wie sich jene Oxyde zum Wasserstoffsuperoxyd verhalten. Dagegen fand Dingler, daſs die chlorichtsaure Talkerde das Kobaltoxydhydrat nur in das grüne Oxyd verwandelt, und vom Hydrat des Nickeloxyds wurde dadurch ein blaues Oxyd erhalten, welches er für ein zwischen dem Oxyd und dem Superoxyd liegendes Oxyd hält. Da das Superoxyd eine anomal geringe Menge Sauerstoff mehr als das Oxyd enthält, so würde eine Zwischenstufe zwischen beiden um so interessanter sein, wenn sich ihre Existenz bestätigte.

Alle Metallsalze, deren Basen Superoxyde bilden können, werden vom Chlorkalk zersetzt, und ihre Base in Superoxyd umgewandelt, z. B. die Salze von Blei, Kobalt, Nickel u. s. w.

Noch eine andere oxydirende Einwirkung dieses Salzes soll man in den englischen Kohlengru-

ben beobachtet haben *); indem man vermittelst desselben das brennbare Gas, welches die Grubenluft explodirend macht, zerstört haben will. Indessen möchten doch wohl noch neue Versuche nöthig sein, bevor man die Angaben hierüber für zuverlässig halten kann.

Gewinnung von Bittersalz.

Herrman **), der Vorsteher der bekannten chemischen Fabrik zu Schönebeck, fand, daſs die Mutterlauge von der daselbst versottenen Salzsohle, nach der Krystallisation des Kochsalzes, ein in Wasser sehr leichtlösliches Doppelsalz von schwefelsaurer Talkerde und schwefelsaurem Kali gibt, welches für sich wenig anwendbar ist, dessen beide Bestandtheile aber Absatz haben könnten. Um sie zu trennen, löst er in der geringsten Menge Wassers 2 Th. vom Doppelsalz und 1 Th. Kochsalz auf, und setzt die Auflösung im Winter einer niedrigeren Temperatur aus, wodurch schwefelsaures Natron anschieſst. Aus der Mutterlauge erhält man nachher durch Abdampfen schwefelsaures Kali, und aus der zuletzt zurückbleibenden salzsauren Talkerde gewinnt man schwefelsaure Talkerde, wenn man sie mit schwefelsaurem Natron versetzt, und bei einer Temperatur von höchstens +50° abdampft. Es setzt sich dann Kochsalz ab, das man in dem Maaſse, als es sich bildet, wegnimmt. Die Mutterlauge gibt beim Erkalten krystallisirte schwefelsaure Talkerde.

Phosphorsaure Talkerde.

Graham ***) hat die verschiedene Löslichkeit der phosphorsauren Talkerde in warmem und

*) Journ. de Ch. med. III. 585.

**) Poggend. Annalen XI. 249.

***) Phil. Mag. and Ann. of Phil. II. 20.

kaltem Wasser untersucht, und hat gefunden, wie wir schon oben bei mehreren phosphorichtsauren Salzen gesehen haben, daſs ihre in der Kälte gesättigte Auflösung sich beim Kochen trübt, und ganz viel Salz absetzt. Er fand, daſs 1000 Th. Wasser von +7° können 1,47 Th. Salz, 100 Th. kochendes Wasser dagegen nur 0,9 Th. aufgelöst behalten. Die Eigenschaft, beim Kochen an Auflöslichkeit zu verlieren, welche viele Körper haben, scheint in einigem Zusammenhang mit der Eigenschaft zu stehen, bei höheren Temperaturen ein Verglimmen zu zeigen, und nachher auf nassem Wege weit weniger von Reagentien afficirt zu werden.

Chlorberyllium.

H. Rose *) erhielt Chlorberyllium, als er über ein, in einer Porzellanröhre glühendes Gemenge von Beryllerde und Kohlenpulver trocknes Chlorgas leitete. Das gebildete Chlorberyllium setzte sich in der Vorlage in weiſsen, glänzenden, schneeartigen Flocken ab. In der Wärme schmilzt es zu einem braunen Liquidum und sublimirt sich dann unverändert. In Wasser löst es sich mit Entwickelung von Wärme auf.

Chloraluminium.

Wöhler **) hat die Bildung des Chloraluminiums und dessen Eigenschaften beschrieben. Reine, von basischem Salz freie Thonerde wird mit Kohlenpulver, Zucker oder Oel zu einem Teig vermischt, dieser in einem bedeckten Tiegel verkohlt, dann die kohlehaltige Thonerde in eine Porzellanröhre gebracht, und diese glühend gemacht, während man einen Strom von getrocknetem Chlorgas darüber leitet. Es ist dieſs die

*) Poggend. Annalen IX. 39.

**) A. a. O. XI. 148.

von Oersted zuerst aufgefundene Methode, die man nachher bei so vielen anderen Gelegenheiten mit Vortheil angewendet hat. Das andere Ende der Röhre mündet luftdicht in einen trocknen, gläsernen Recipienten; man läfst von diesem Ende der Röhre nur ein ganz kurzes Stück aus dem Ofen reichen, damit es nicht so leicht von dem Chloraluminium verstopft werde. Man erhält das Chloraluminium in Gestalt einer blafs grüngelben, grobblättrig krystallinischen, halb durchsichtigen Masse sublimirt, die in der Luft stark raucht und schnell zerfliefst. In Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwickelung auf. Für sich erhitzt, sublimirt es sich, ohne zu schmelzen, sintert aber da, wo es sich sublimirt, halbgeschmolzen zusammen. In Steinöl verändert es sich nicht, schmilzt aber darin beim Erhitzen zu einer braunrothen Flüssigkeit, in der man Kalium, ohne Zersetzung, schmelzen kann. Als Wöhler einen Strom von getrocknetem Schwefelwasserstoffgas durch eine Retorte leitete, worin Chloraluminium langsam sublimirt wurde, so vereinigten sich beide, und bildeten theils durchsichtige, weifse, perlmutterglänzende Krystallschuppen, theils eine weifse, geschmolzene, spröde Masse. Versucht man nachher diese Verbindung zu sublimiren, so wird das Schwefelwasserstoffgas zum Theil wieder ausgetrieben. In der Luft zerfliefst diese Verbindung, unter Ausdunstung von Schwefelwasserstoffgas, und in Wasser löst sie sich mit rascher Entbindung dieses Gases auf. Salzsäuregas wird von Chloraluminium nicht absorbirt.

Mit Jod liefs sich das Aluminium nicht vereinigen, als das Metall in Jodgas geglüht wurde; und als Jod in Gasform durch ein glühendes Ge-

menge von Thonerde und Kohle geleitet wurde, entstand, wahrscheinlich durch Entzündung von gebildetem Kohlenoxydgas mit atmosphärischer Luft im Apparat, eine Explosion, wodurch die Vorlage zerschmettert, und die Masse aus der Röhre geworfen wurde.

Schwefelsaure Thonerde.

Maus *) hat gezeigt, daſs der sogenannte neutrale Alaun, der entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Alaun so lange Alkali setzt, als sich noch der gebildete Niederschlag wieder auflöst, ein Thonerdesalz enthält, worin der Sauerstoff der Schwefelsäure das Doppelte von dem der Thonerde beträgt, $\ddot{A}l\dddot{S}^2$. Dieses Salz erhält man auch, wenn man eine concentrirte Auflösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde mit basisch schwefelsaurer Thonerde digerirt, wodurch sich die letztere auflöst; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein gummiähnliches Salz, ganz ähnlich der schon vorher bekannten schwefelsauren Beryllerde auf derselben Sättigungsstufe. Durch Verdünnung mit Wasser und auch durch Kochen der Auflösung wird es zersetzt. Es bildet Doppelsalze, die aber keine Neigung zum Krystallisiren haben. Mit Selensäure hat Maus ein entsprechendes Thonerdesalz hervorgebracht.

Mangansuperfluorid.

Wöhler **) fand, daſs wenn man mineralisches Chamäleon mit Fluſsspathpulver und concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure vermischt, und in einer Platinretorte destillirt, ein Gas übergeht, welches aus 1 Atom Mangan und 5 Atomen Fluor besteht; es hat eine grüngelbe Farbe

*) Poggend. Annalen XI. 80.

**) A. a. O. IX. 119.

Farbe, so lange es nicht mit feuchter Luft in Berührung ist; in der Luft aber verwandelt es sich in einen purpurrothen Dampf. Es löst sich mit purpurrother Farbe in Wasser auf, welche Auflösung aber beim Abdampfen keine Mangansäure gibt, weil die Fluorwasserstoffsäure davon zersetzt wird, sich Sauerstoffgas entwickelt, und nach dem Eintrocknen eine schwarze glänzende Masse zurückbleibt, aus der Wasser Manganfluorür auszieht und ein schwarzes basisches Salz zurückläfst.

Superchlorid.

Dumas hat die Darstellung des Mangansuperchlorids (Jahresb. 1828. pag. 112.) näher beschrieben *); er erhält dasselbe auf die Weise, dafs er mineralisches Chamäleon in einem Ueberschufs von Schwefelsäure auflöst, diese Auflösung in einen geeigneten Gasentwicklungsapparat giefst, und dann nach und nach in kleinen Antheilen geschmolzenes Kochsalz hinzubringt. Das Superchlorid entwickelt sich als ein gelbgrünes Gas, welches, bis zu —15° bis 20° abgekühlt, sich zu einer braungrünen Flüssigkeit condensirt. In feuchter Luft wird es purpurroth, indem sich Salzsäure und Mangansäure bilden; von Wasser wird es mit rother Farbe aufgelöst, und die Salzsäure läfst sich daraus durch salpetersaures Silber niederschlagen. Beim Sättigen der Auflösung mit Basen entstehen Chlormetalle und mangansaure Salze.

Schwefelsaures Eisenoxyd.

Maus **) hat gefunden, dafs das Eisenoxyd mit der Schwefelsäure ein Salz bildet, worin die Säure zweimal den Sauerstoff der Base enthält, und welches entsteht, wenn eine concentrirte Auf-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 81.

**) Poggend. Annalen XI. 75.

lösung vom neutralen Salz mit dem basischen oder mit Eisenoxydhydrat digerirt wird. Es trocknet zu einer gelbbraunen gummiartigen Masse ein. Der gelbe Ueberzug auf gewöhnlichem Eisenvitriol ist, nach Maus, dieselbe Verbindung. Dieses Salz wird durch Auflösung, und noch vielmehr durch Kochen zersetzt. Es besteht ungefähr aus gleichen Theilen Säure und Base, $\ddot{F}e\dddot{S}^2$. — Es ist schon lange bekannt, daſs dieses Salz als Mineral und in rothen Krystallen angeschossen in der Fahluner Grube vorkommt. — Mit Kali und Ammoniak gibt es Doppelsalze, die man erhält, wenn man zu der concentrirten Auflösung des neutralen Oxydsalzes kaustisches Kali oder Ammoniak mischt, so lange sich der gebildete Niederschlag wieder auflöst; es schlägt sich hierbei ein gelbbraunes, krystallinisches Salz nieder. Man erhält es regelmäſsig angeschossen, wenn man einen Theil des neutralen Eisenoxydsalzes unzersetzt läſst, worauf beim freiwilligen Verdunsten der Auflösung kurze, sechsseitige Prismen mit quer abgestumpften Enden anschieſsen. Dieses Salz enthält Krystallwasser, welches bei gelinder Hitze weggeht, ohne daſs dabei die Krystalle Glanz und Gestalt verlieren. Für diese Salze, die beide dieselbe Form haben, fand Maus folgende Zusammensetzung:

	Kalisalz	Ammoniaksalz	At.
Eisenoxyd	20,8	23,75	2
Alkali	23,1	10,30	1
Schwefelsäure	41,7	49,20	4
Wasser	14,4	16,75	6

was die Formeln $2\dot{K}\dddot{S}+\ddot{F}e\dddot{S}^2+6\dot{H}$ und $2\dot{N}H^3\dddot{S}+\ddot{F}e\dddot{S}^2+6\dot{H}$ gibt. Hier trifft also dasselbe, wie bei dem Ammoniakalaun, ein, daſs das Ammo-

niaksalz, mit einer gleichen Anzahl von Wasseratomen, mit dem Kalisalz isomorph ist, während dagegen das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak, welches mit dem schwefelsauren Eisenoxydulkali isomorph ist, ein Atom Wasser mehr enthält, als das letztere; ein Umstand, der grofse Aufmerksamkeit verdient.

Cyaneisenkalium.

Gautier *) hat eine Verbesserung in der Bereitung von Cyaneisenkalium angegeben, die zum Endzweck hat, bei der Gewinnung dieses Salzes durch Glühen mehr Cyan zu bilden, als es der Stickstoffgehalt der thierischen Stoffe möglich macht. Er vermischt genau zusammen 3 Th. coagulirtes trocknes Blut, 1 Th. Salpeter und $\frac{1}{30}$ vom Gewicht des Blutes Hammerschlag (Eisenoxyd-Oxydul), und glüht diese Masse in einem bedeckten Gefäfse, bis alle Entwickelung von Rauch aufgehört hat. Die Masse, die sich nachher gern in der Luft entzündet, wird befeuchtet und in Wasser aufgelöst; die Auflösung gibt alsdann zuerst Krystalle von zweifach kohlensaurem Kali (?) **), und hernach beim Abdampfen der Mutterlauge Krystalle von Cyaneisenkalium, welches man durch Umdestilliren reinigt. Was den zugesetzten Eisengehalt betrifft, so soll diefs wahrscheinlich $\frac{1}{30}$ vom Gewicht des nicht coagulirten Blutes sein, denn sonst möchte seine Menge wohl gar zu unbedeutend sein; da aber das Cyaneisen im Doppelsalze gewöhnlich immer beim Glühen zu Kohleneisen zerstört wird, so wird wohl auf

*) Journ. de Pharm. XIII. 14.

**) Dieses Salz könnte aus cyansaurem Kali entstehen, welches sehr wahrscheinlich in diesem Falle gebildet wird; wenigstens erhält man dasselbe, wenn man Salpeter mit überschüssiger thierischer Kohle glüht. W.

diese Weise durch den Zusatz des Eisens vor dem Glühen wenig gewonnen, wiewohl es sonst wohl möglich ist, dafs die Anwendung des Salpeters einen wesentlichen Einflufs auf die Bildung von Cyan haben kann.

Schwefelsaures Bleioxyd.

Bischof *) hat Versuche über die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds angestellt, welches gewöhnlich niemals vollständig bei der doppelten Zersetzung mit schwefelsauren Salzen ausgefällt wird. Er fand, dafs das schwefelsaure Bleioxyd in mehreren dieser Salze, und selbst in Salpetersäure auflöslich ist. Bei + 12° wird 1 Th. geglühtes schwefelsaures Blei von 172 Th. Salpetersäure von 1,144 spec. Gew., von 969 Th. salpetersaurer Ammoniakauflösung von 1,29 spec. Gew., und von 47 Th. essigsaurem Ammoniak von 1,036 spec. Gew. aufgelöst. Das Lösungsvermögen der Salpetersäure vermindert sich nicht durch Verdünnung, aber aus allen diesen Auflösungen wird das Blei ziemlich vollständig von überschüssig zugesetzter Schwefelsäure gefällt, (es ist nämlich bekannt, dafs ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure nicht einmal metallisches Blei angreift), so dafs die Anwendung der Schwefelsäure vor diesen Salzen den Vorzug verdient. Bischof erinnert dabei an die mögliche Anwendung des essigsauren Ammoniaks bei chemischen Analysen, um vermöge seines Auflösungsvermögens für das schwefelsaure Blei dieses von anderen Niederschlägen, von denen man es trennen wollte, zu scheiden.

Chromsaures Bleioxyd.

Boutron-Charlard **) hat ein sehr schö-

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 228.

**) Journ. de Pharm. XIII. 223.

nes Chromgelb untersucht, welches unter dem Namen Jaune de Cologne für einen niedrigeren Preis, als das gewöhnliche Chromgelb, verkauft wurde. Er fand, daſs es aus 7 Th. Gyps, 1 Th. schwefelsaurem Blei und 2 Th. chromsaurem Blei bestand, und leicht dadurch nachgemacht werden konnte, daſs fein zertheilter, reiner und weiſser Gyps in einer Auflösung von chromsaurem Kali aufgeschlämmt, und dieses dann durch ein Bleisalz niedergeschlagen wurde. Diese Farbe ist eben so tief gelb, und deckt eben so gut wie das reine Bleisalz.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

Menigaut *) hat Versuche über die Zusammensetzung des basischen Salzes, welches aus salpetersaurem Wismuthoxyd gefällt wird, so wie auch über die relativen Mengen von Wismuthoxyd und Säure, die in der Auflösung bleiben, angestellt. Er fand, daſs 100 Th. basisches Salz, zuvor bei +100° getrocknet, im Glühen, auf 92 Gran 13,5 Gr. Salpetersäure verloren, was mit einem solchen Verhältniſs übereinstimmt, daſs die Säure darin 4 Mal so viel Basis, als in dem neutralen Salze aufnimmt, $= \dddot{Bi}^4 \dddot{N}^3$; er nahm aber dabei das Salz für wasserfrei an, was es sicher nicht ist. In der Auflösung fand er 4 At. Salpetersäure auf ein Atom Wismuthoxyd.

Salpetersaures Quecksilber u. Chlorquecksilber.

In dem vorhergehenden Jahresbericht, p. 154., führte ich die Versuche von Mitscherlich d. j. und Soubeiran über mehrere Quecksilbersalze mit Salpetersäure und Chlor an. Ich habe hier nur noch zu bemerken, daſs Mitscherlich späterhin die ausführlicheren Versuche, aus denen damals die Resultate in die deutsche Ausgabe

*) A. a. O. p. 7.

meines Lehrbuchs der Chemie aufgenommen wurden, bekannt gemacht hat *), und dafs Soubeiran in einer späteren Notiz **) darauf besteht, durch erneuerte Versuche diejenigen seiner Resultate, die von denen Mitscherlich's abweichen, bestätigt gefunden zu haben.

Chlorsilber-Natrium.

Wetzlar ***) hat gefunden, dafs frisch gefälltes Chlorsilber in den concentrirten und warmen Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorcalcium auflöslich ist. Durch Verdünnung werden sie wieder zersetzt. Wird die mit Chlorsilber gesättigte Auflösung von Chlornatrium in der Wärme abgedampft, so schiefsen daraus würfelförmige Krystalle an, die Chlorsilber enthalten. Ob diese blofs aus einer isomorphen Zusammenkrystallisation bestehen (wir haben oben, p. 134., gesehen, dafs wasserfreie Silber- und Natriumsalze isomorph sind), oder ob sie eine bestimmte Verbindung bilden, konnte nicht entschieden werden, da die Resultate der Analyse in den Verhältnissen variirten. Diese Auflösungen von Chlorsilber werden nicht von Eisenoxydulsalzen gefällt, und nicht vom Sonnenlicht geschwärzt.

Salpetersaures u. schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak.

Mitscherlich d. j. †) hat zwei in Wasser leichtlösliche, basische Salze von Ammoniak und schwefelsaurem und salpetersaurem Silberoxyd beschrieben, welche entstehen, wenn die Auflösung des neutralen Silbersalzes mit Ammoniak versetzt, und im Dunkeln abgedampft wird; im Tageslichte schwärzt sie sich. Diese Salze sind

*) Poggend. Annal. IX. 387.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 220.

***) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 371.

†) Poggend. Annal. IX. 413.

in der Luft unveränderlich, wenn sie nicht vom Lichte getroffen werden, und lösen sich wieder sehr leicht in wenigem Wasser ohne Zersetzung auf; sie enthalten 2 At. Ammoniak, verbunden mit 1 Atom neutralem Salz $= \dot{A}g\dot{\dot{\dot{S}}} + 2NH^3$ und $\dot{A}g\ddot{\dot{N}} + 2NH^3$.

Chromsaures Silberoxyd.

Teschemacher *) hat ein zweifach chromsaures Silber beschrieben, welches erhalten wurde, als er eine mit salpetersaurem Silberoxyd gefällte Auflösung von chromsaurem Kali freiwillig verdunsten liefs. Es bildet ein geschobenes, vierseitiges Prisma mit schief aufgesetzter Endfläche, hat eine dunkelrothe Farbe und starken Glanz. Es ist in kaltem und warmen Wasser unauflöslich.

Salze von Palladium.

Von Fischer sind einige Salze vom Palladium beschrieben worden **): 1) ein neutrales von Chlorammonium und Chlorpalladium (das gewöhnliche), krystallisirt in 4 oder 6seitigen Nadeln von grüngelber Farbe, auflöslich in Wasser, unauflöslich in wasserfreiem Alkohol, jedoch etwas auflöslich in Spiritus. Die Bildung dieses Salzes beim Abdampfen erfordert, dafs die Flüssigkeit Säure im Ueberschufs enthält. Werden die Salze im neutralen Zustand mit einander vermischt und abgedampft, so bekommt man kein Doppelsalz. 2) Wird neutrales Chlorpalladium mit Ammoniak gefällt und dieses so lange zugesetzt, bis der gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, die Flüssigkeit darauf entweder abgedampft oder das überschüssige Ammoniak mit Salzsäure weggenommen, so schlägt sich dieses Doppelsalz in Gestalt eines faserigen, krystallini-

*) Phil. Mag. and. Ann. of. Phil. I. 345.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 200.

schen, gelben Pulvers nieder, welches in Wasser unlöslich ist, aber von kaltem kaustischen Ammoniak aufgelöst wird. 3) Ein basisches, pfirsichblüthfarbenes, schuppiges (schon vorher bekanntes) Salz, welches sich durch einen geringeren Zusatz von Ammoniak zu dem neutralen Doppelsalz niederschlägt. Es ist in Ammoniak leicht-, in Salpetersäure und Salzsäure schwerlöslich. 4) Ein neutrales Doppelsalz von Salpetersäure, Palladiumoxyd und Ammoniak, welches nach dem Abdampfen in farblosen, langen, vierseitigen Prismen oder in Blättchen anschiefst, in Wasser leicht-, in Alkohol nicht auflöslich ist. Fischer erhielt dasselbe durch Uebersättigen von saurem salpetersauren Palladiumoxyd mit Ammoniak (wobei sich das Oxyd wieder auflöste) und Abdampfen. Zeigt die Auflösung dieses Salzes einen Stich in's Blaue oder Grüne, so enthält es Kupfer; man kann nach Eintrocknung der Flüssigkeit bei gelinder Wärme das kupferhaltige mit kleinen Mengen Wassers abspühlen. 5) Ein braunes unlösliches Salz, welches erhalten wird, wenn man das eingetrocknete neutrale salpetersaure Palladiumoxyd mit kaustischem Ammoniak kocht. Es ist im Ammoniak unauflöslich, leichtlöslich in Salzsäure und schwerlöslich in Salpetersäure. Endlich 6) hat Fischer angegeben, dafs das Palladium vollständig durch oxalsaure Salze (selbst durch Oxalsäure, die doch reducirend wirkt) ausgefällt werden kann. Der Niederschlag ist gelb und faserig.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Turner *) hat untersucht, welche Reagentien am besten die Gegenwart von Brechweinstein entdecken, in den Fällen, wo er in medicolega-

*) Kastner's Archiv. XI. 377.

ler Hinsicht aufgesucht werden müfste. Er fand dabei, dafs kaustische Alkalien eine verdünnte Auflösung nicht fällen und den Niederschlag, den sie in einer concentrirten bewirken, wieder auflösen. Kohlensaures Kali und Kalkwasser dagegen schlagen das Antimonoxyd ganz deutlich nieder. Ersteres gibt dasselbe noch zu erkennen, wenn in 1000 Th. Auflösung nicht mehr als 1 Th. Salz enthalten ist. Ist dagegen 1 Th. Salz in 1900 Th. Wassers aufgelöst, so hört alle Reaction von kohlensaurem Kali auf. Salzsäure und Schwefelsäure, wenn sie nicht in zu grofser Menge zugesetzt werden, sind eben so empfindliche Reagentien, wie kohlensaures Kali, lösen aber den Niederschlag, wenn sie in gröfserer Menge zugesetzt werden, wieder auf. Galläpfelinfusion hört auf zu reagiren, wenn in 1000 Th. Wassers 2 Th. Salz enthalten sind. Dagegen schlägt Schwefelwasserstoffgas noch sehr deutlich Schwefelantimon nieder, wenn 1 Th. Salz in 4000 Th. Wassers aufgelöst ist. Vermuthet man in einer Flüssigkeit, die organische Stoffe enthält, die Gegenwart von Brechweinstein, so thut man am besten, sie mit etwas Salzsäure oder Weinsäure zu vermischen, aufzukochen, zu filtriren und dann mit Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen, worauf man den Niederschlag durch Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas reduciren, und so das Antimon erkennen kann.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali.

Lassaigne *) hat ein Doppelsalz beschrieben, welches durch Kochen von vierfach oxalsaurem Kali mit Antimonoxyd entsteht, und in strahligen, sternförmig gruppirten Krystallen anschiefst;

*) Journ. de Ch. méd. III. 178.

es röthet das Lackmuspapier, schmeckt wie Brechweinstein, enthält 20,19 Proc. Krystallwasser, löst sich in der 10fachen Menge Wassers von +9° auf, und bewirkt in schwächerem Grade Erbrechen, wie der Brechweinstein.

Chemische Analyse. Trennung von Mangan und Talkerde.

Stromeyer *) hat eine Methode zur Trennung des Manganoxyds von Kalkerde und Talkerde vorgeschlagen, die an Genauigkeit und Anwendbarkeit die früher bekannten zu übertreffen scheint. Sie besteht der Hauptsache nach darin, daſs man die Auflösung mit Chlor versetzt, und so das Mangan als Oxyd ausfällen kann. Zu diesem Endzweck scheinen die chlorichtsauren Alkalien mit Vortheil anwendbar zu sein. Stromeyer, der es vorzieht, das Eisenoxyd mit zweifach kohlensaurem Alkali auszufällen, leitet in die filtrirte und nachher mit Säure gesättigte und etwas eingedampfte Auflösung Chlor, und schlägt nachher das Manganoxyd mit nach und nach in kleinen Antheilen zugesetztem Bicarbonat nieder.

Trennung von Mangan und Kobaltoxyd.

Du Menil **) hat folgende Methode zur Trennung von Mangan und Kobalt angegeben: die gefällten Oxyde werden in oxalsaure Salze verwandelt, und diese dann mit kaustischem Ammoniak behandelt. Das Kobaltsalz löst sich darin auf, und diese Auflösung wird nun freiwillig verdunsten gelassen, wodurch sich ein möglicher Gehalt von Manganoxydul bald niederschlägt. Dieſs ist die bekannte Methode von Laugier, um Kobalt von Nickel zu reinigen. Ich bezweifle ihre vollkommne Anwendbarkeit bei einer Analyse, weil

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI, 223.

**) A. a. O. p. 226.

es sehr schwer ist, oxalsaures Kobaltoxyd vollständig in Ammoniak aufzulösen.

Trennung von Blei und Wismuth.

Laugier d. j. *) hat eine leichte und, wie es scheint, sichere Methode, Bleioxyd und Wismuthoxyd von einander zu trennen, angegeben; sie besteht darin, dafs man die Oxyde mit kohlensaurem Alkali fällt, und darauf das Wismuthoxyd von kohlensaurem Ammoniak auflösen läfst, wovon das kohlensaure Blei nicht aufgelöst wird. Die alkalische Auflösung wird am besten durch Sättigen mit einer Säure und Ausfällung des Wismuthoxyds mit kaustischem Ammoniak zersetzt, weil bei der Verjagung des Alkali's durch Kochen das Oxyd sich auf der Oberfläche des Gefäfses festsetzt.

Prüfung des Schwefelkieses auf Gold.

Boussingault **) hat gezeigt, dafs man das Gold aus dem Schwefelkies mit viel gröfserer Sicherheit durch Pochen und Waschen abscheide, wenn man ihn zuvor gut röstet, und dafs man, um eine Goldprobe mit Schwefelkies zu machen, nur 50 Gran gut zu rösten, zu feinem Pulver zu reiben, und dieses Pulver in einer 5 bis 6 Zoll langen und $\frac{3}{4}$ Zoll weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre mit Wasser zu schlämmen braucht. Das Gold sinkt dann sogleich zu Boden, so dafs es sichtbar wird, und nachdem das Meiste vom Oxyd abgeschlämmt worden ist, kann das übrige mit Säure ausgezogen, und so das Gold rein erhalten werden.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 332.

**) A. a. O. XXXV. 253.

Mineralogie.

Neue Mineralsysteme.

In der Mineralogie habe ich wieder mehrere neue Systeme anzuführen, nämlich die von Nordenskiöld, v. Bonsdorff und Keferstein.

Nordenskiölds System.

Dem System von Nordenskiöld *) liegen zu Grund 1) die electrischen Relationen der Körper, und es fängt mit den negativsten an; und 2) ihre atomistische Zusammensetzung, nach welcher sie in Gruppen eingetheilt werden, in denen jede Species dieselbe Anzahl einfacher Atome auf dieselbe Weise gruppirt enthält, zu Krystallen, die auf die Art isomorph sind, daſs sie zu demselben Krystallsystem gehören, wiewohl Nordenskiöld bei ihnen, nach Beudant, eine Verschiedenheit in den Winkeln annimmt. Daraus würde folglich der Vortheil hervorgehen, daſs in jeder Gruppe die Krystalle denselben Typus hätten.

Dieses System setzt also nicht allein eine vollendete Kenntniſs der Zusammensetzung, sondern auch der Krystallform voraus, von welcher letzteren das System indessen zugibt, daſs sie unbekannt sein könne, ohne daſs dadurch die Classification des Minerals verhindert werde. Die erste Gruppe besteht aus einfachen Körpern. Dann kommen *oxydirte Körper*, A. Oxyde, eingetheilt in Oxyde von 1) 2R**) + O, 2) R + O, 3) 2R + 3O,

---

*) Försök till framställning af kemiska Mineral-Systemet. Stockholm 1827.

**) R bedeutet Radical.

4) R+2O, 5) 2R+5O, 6) R+3O. B. Oxydhydrate, nach gleichen Gruppen. *Sulphureta*, nach gleichem Prinzip eingetheilt, *Oxysulphureta, Chloreta, Oxychloreta, Fluoreta, Selenieta, Arsenieta, Sulphoarsenieta, Stibieta, Tellureta, Doppeltellureta, Osmieta, Aurureta, Hydrargyreta.* Darauf folgt eine grofse Klasse, unter der Benennung *Sauerstoffsalze und ihre Verbindungen mit Wasser.* Diese werden nun in Familien von Nitraten, Sulphaten etc. eingetheilt, und diese wiederum in Gruppen 1) nach der Atomenanzahl in der Base, das heifst nach den Gruppen oxydirter Körper; 2) je nachdem sie Krystallwasser enthalten oder nicht, wobei Unterabtheilungen nach der ungleichen Atomenanzahl desselben gemacht werden müssen; 3) nach ungleicher Sättigungsstufe, so dafs eine Gruppe neutrale Salze gibt, eine andere basische mit Hinzufügung von 1 Atom Radical, andere mit 2, 3 etc. Ferner Gruppen von doppelten Salzen und Unterabtheilungen, nach Unterschieden in der relativen Anzahl und dem ungleichen Sättigungsgrad der Atome. Man sieht, dafs dieses System von dem Mineralogen verlangt, dafs er in der chemischen Zusammensetzung der Mineralien vollkommen bewandert sei, und es ist nicht zu leugnen, dafs eine Zusammenstellung von dieser Art in wissenschaftlicher Hinsicht von grofsem Interesse ist, weil sie, zur Vergleichung von äufseren Eigenschaften, Körper von analoger innerer Construction, wenn auch aus verschiedenen Elementen zusammengefügt, bei einander stellt; und zu diesem Endzweck hat auch Nordenskiöld überall, wo sie bekannt waren, das Krystallsystem, die Härte und das specifische Gewicht angegeben. Offenbar kann daher auch

diese Zusammenstellung für den Wissenschaftsmann nicht anders als willkommen sein. — Eine andere Frage ist aber, ob sie wirklich eine für die Abhandlung und das Studium der Mineralien zulässige Eintheilung abgibt, was natürlicherweise bei der Gründung eines Mineralsystems dasjenige ist, was als Hauptzweck im Auge zu halten ist. Es fällt sogleich in die Augen, daſs ein nach diesem Princip aufgeführtes System aus einer so groſsen Menge von Unterabtheilungen bestehen muſs, daſs diese schon fast für sich ein Studium ausmachen. Ich glaube nicht, daſs es bei Abhandlung dieser Wissenschaft von Seiten des Docirenden, oder in Beziehung auf die leichte Faſslichkeit des Lernenden zur Einfachheit und Bequemlichkeit gehört, daſs man von einem Metall, wenn es mehrere Oxydationsstufen hat, diese verschiedenen Verbindungen aus denselben Elementen in mehreren Gruppen zerstreut findet, oder daſs man, wenn ein Metall, wie das Eisen, z. B. zwei Salzbasen bildet, und eine jede von diesen mit derselben Säure mehrere Verbindungen, theils mit, theils ohne Wasser, eingeht, diese nach mehreren Seiten hin vertheilt findet. Für das Studium der Natur gewährt es keinen wesentlichen Nutzen, Körper zusammenzustellen, die aus einer gleichen Atomenanzahl von ungleichen Elementen construirt sind, und für die Anwendung der zu erlangenden Kenntniſs ist es dagegen von einem wesentlichen Gewicht, die verschiedenen Verbindungen aus denselben Elementen zusammenzustellen. Was dagegen den Vortheil betrifft, in jeder Gruppe analoge, um nicht zu sagen identische, Krystallformen zu haben, so ist derselbe täuschend, denn schon die Dimorphie

zeigt, daſs man sich nicht darauf verlassen kann, und auſserdem ist es keinesweges begründet, daſs sich immer dieselbe Anzahl von Atomen auf eine gleiche Weise zusammenlegen; so z. B. gehört die Krystallform der arsenichten Säure zu dem regulären, die des Antimonoxyds zu dem prismatischen, und die des Eisenoxyds zu dem rhomboëdrischen System, ungeachtet sie alle drei aus 2R+3O zusammengesetzt sind.

Bonsdorff's Mineralsystem.

v. Bonsdorff's Mineralsystem ist dem vorhergehenden ähnlich, es liegt ihm aber nicht die Anzahl der Atome, sondern die der Elemente zu Grund. Es hat fünf Ordnungen, von denen die erste einfache Körper enthält, die mit den electronegativen anfangen und den electropositivsten endigen. Die zweite Ordnung enthält Körper, die aus zwei Elementen zusammengesetzt sind, und sie wird ausgemacht von: Hydrargyrida, Osmida, Aurida, Stibida, Tellurida, Arsenida, Selenida, Sulphurida, Arsenido-Sulphurida, Jodida, Chlorida, Fluorida und Oxyda. Die dritte Ordnung ist Oxysalia benannt und besteht aus Verbindungen oxydirter Körper: Hydrates, Aluminiates, Siliciates, Hydrosiliciates, Aluminiosiliciates, Titaniates, Siliciatitaniates, Tantalates, Wolframiates, Molybdates, Chromates, Borates, Borosilicates, Carbonates, Arseniates, Phosphates, Sulphates, Hydrosulphates, Siliciosulphates, Carbono-Sulphates, Arseniosulphates, Nitrates. Die vierte Ordnung enthält die Verbindungen der übrigen binären Körper unter sich, und zerfällt A) in Verbindungen derselben Art (d. h. wo der electronegative Bestandtheil gemeinschaftlich ist), und

*) Periculum novi Systematis mineralogici etc. Aboae 1827

B) in Verbindungen ungleicher Art: Oxysulphureta und Oxychlorida. Die fünfte Ordnung enthält Verbindungen zwischen Körpern der zweiten und dritten Ordnung, z. B. Chlormetalle mit Arseniaten, Phosphaten, Carbonaten und Silicaten, Fluormetalle mit Silicaten und Schwefelmetalle mit Silicaten. — In dem Einzeln sind in diesem System verschiedene interessante, eigenthümliche Ansichten über die Constitution gewisser Mineralien enthalten. Bei der Anordnung könnte die Bemerkung gemacht werden, daſs sie nicht streng befolgt ist, da alle doppelten Sulphureta, so wie auch die Arseniosulphureta, nicht in die zweite Ordnung, sondern statt dessen in die vierte hätten gesetzt werden müssen, worin auch eine Vermehrung schon deſshalb gut gewesen wäre, da sie nicht mehr als vier Species enthält. Es ist zu beklagen, daſs v. Bonsdorff's Arbeit, die in Form einer akademischen Dissertation herausgegeben ist, durch die unglückliche Feuersbrunst, die im September 1827 die Stadt Åbo zerstörte, nur mit Ausnahme von höchst wenigen Exemplaren vernichtet worden ist. Da jedoch auf dem Titel eine Fortsetzung angezeigt ist, so möchte bei Herausgabe derselben das Verlorene wieder ersetzt werden können.

Keferstein's Mineralsystem.

Keferstein's System *) ist ebenfalls chemisch, und gründet sich auf die Zusammensetzung; während sich aber die vorhergehenden auf einen höheren Standpunkt der Chemie erheben, theilt dieses die Chemie auf mineralogische Art ein. Keferstein hat Beudant nachgeahmt, welcher sei-

*) Keferstein's Teutschland IV. 251.

seinem Systeme Ampère's ringförmige Zusammenstellung der einfachen Körper zu Grunde gelegt hat. Keferstein hat sich gleichwohl selbst einen anderen Ring ausgedacht, der aus 8 Gliedern besteht, nämlich:

1. Gruppe des Kiesels oder der Erdarten.

Zirconium,	Beryllium,
Aluminium,	Yttrium,
Kiesel,	Bor.

2. Gruppe der flüchtigen Körper.

Wasserstoff,	Jod,
Sauerstoff,	Fluor,
Stickstoff,	Chlor.

3. Gruppe der Alkalien oder des Kalkes.

Lithium,	Magnesium,
Ammonium,	Calcium,
Kalium,	Strontium,
Natrium,	Baryum.

4. Gruppe des Schwefels.

Phosphor,	Selen.
Schwefel,	

5. Gruppe der spröden Metalle oder des Arseniks.

Tellur,	Cadmium,
Arsenik,	Zink,
Antimon,	Blei,
Wismuth,	Quecksilber.
Zinn,	

6. Gruppe der edlen Metalle.

Silber,	Iridium,
Palladium,	Platin,
Rhodium,	Gold,
Osmium,	Nickel.

7. Gruppe der geschmeidigen Metalle oder des Eisens.

Kobalt,	Wolfram,
Kupfer,	Chrom,
Eisen,	Uran,
Mangan,	Tantal,
Molybdän,	Titan.
Cerium,	

8. Gruppe des Kohlenstoffs.

Kohle.

Alles, was sich über Classificationen der Art sagen läſst, ist *tot capita, tot sensus*. Ich führte bei Beudant's System an (Jahresb. 1826. p. 187.), daſs es auf einem willkührlichen Grund beruht, und daſs sich Reihen von der Art, wie sie Ampère aufgestellt hat, in Menge, und, wie man aus dem Angeführten sieht, nach noch anderen äuſseren Eigenschaften, wie sie Ampère dem seinigen zu Grund gelegt hat, machen lassen. Daſs jedoch die von Keferstein aufgestellte zu den weniger annehmbaren gehört, sieht man schon daraus, daſs z. B. Zink, Arsenik und Quecksilber in derselben Gruppe stehen, und daſs sich in der Gruppe der geschmeidigen Metalle auf zwei geschmeidige neun ungeschmeidige finden. Ich glaube, daſs ich durch die Beschaffenheit der Basis dieses Systems entschuldigt bin, wenn ich das Einzelne desselben nicht weiter anführe.

Isochromatische Linien in Krystallen.

Marx *) hat ein Instrument beschrieben, vermittelst dessen man die Form von isochromatischen Linien bei ein- und zweiachsigen Krystallen untersucht. Ich muſs auf seine Abhandlung darüber verweisen.

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XIX. 167.

Hessel *) hat eine Abhandlung über die Veränderungen im Farbenspiel des Labradors und einiger anderer Mineralien geliefert, auf die ich ebenfalls verweisen mufs.

Farbenspiel in Mineralien.

Nordenskiöld hat in seinem oben angeführten Mineralsystem eine Aenderung in der Schreibart der Formeln vorgeschlagen. Statt der von v. Bonsdorff zuerst gebrauchten und dann angenommenen Methode, substituirende isomorphe Stoffe über einander zu setzen, stellt er sie neben einander, z. B.

Mineralogische Formeln.

$$\left.\begin{matrix}C\\M\\mn\end{matrix}\right\}S+\left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\}S \text{ schreibt er } (C,M,mn)S+(A,F)S.$$

Letztere Art ist in typographischer Hinsicht bequemer, obgleich ich erstere für mehr in die Augen fallend halte. Dagegen will ich seinen Vorschlag, dafs man, wenn im ersten Term bestimmte Verhältnisse enthalten sind, wie z. B. beim Ekebergit, $(C+3N)S^2+2AS$ statt CS^2+3NS^2+8AS schreiben soll, sogleich annehmen, weil dadurch die Constitution des Minerals sogleich in die Augen fällt. Jedoch mufs ich erinnern, dafs diese letztere Idee in dem von v. Bonsdorff herausgegebenen Mineralsystem, welches mehrere Monate vor dem von Nordenskiöld im Druck herauskam, angewendet ist.

Haidinger **) hat in einer sehr interessanten Abhandlung die Fälle beschrieben, wo ein Austausch der Bestandtheile statt gefunden, die Form sich aber erhalten hat, und die man in der Mineralogie *Epigenien* nennt; er schlägt dafür den

Epigenien im Mineralreich

*) Kastner's Archiv X. 273.

**) Poggend. Annal. XI. 173. 366.

Namen *Parasite* vor. Er führt dergleichen bei Kupfer-, Eisen-, Blei-, Mangan-, Baryt- und antimonhaltigen Mineralien an. Ich muſs auf seine Abhandlung selbst verweisen.

Neue Mineralien.

Es sind wieder mehrere neue Mineralien beschrieben, und davon auch einige so chemisch untersucht worden, daſs man dadurch ihre Natur kennen gelernt hat.

a) Metallische. Neuer Schwefelkies.

Covelli *) hat gefunden, daſs in dem Vesuv, da wo der sublimirte Anflug von Eisenoxyd den Dämpfen von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt ist, sich eine neue Art von Schwefelkies bildet, indem das Oxyd zu FeS^3 reducirt wird. Es bildet an gewissen Stellen im Krater eine schwarze, sehr dünne, erdige Kruste.

Neues Schwefelkupfer. Kupferindig.

Eben so fand derselbe **), ebenfalls im Krater, ein neues Schwefelkupfer, welches, wie das vorhergehende Mineral, eine schwarze oder schwarzgrüne, erdige Masse bildet, die sich erzeugt, wenn das, sich an vielen Stellen sublimirende Kupferchlorid mit Schwefelwasserstoff in Berührung kommt. Dieses Schwefelkupfer ist CuS. Walchner ***) hat gezeigt, daſs der sogenannte Kupferindig von Hausbaden bei Badenweiler dieselbe Verbindung ist.

Tesseralkies.

Breithaupt †) hat ein, seiner Meinung nach, neues Arsenikkobalt von Skutterud in Norwegen angegeben, welches er *Tesseralkies* nennt. Es hat starken Metallglanz, eine dunkel zinnweiſse

*) Bulletin univ. des Sciences. Histoire natur. 1827. Juli. p. 335.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 105.

***) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XIX. 158.

†) Poggend. Annalen IX. 115.

Farbe und 6,659 bis 6,848 specifisch. Gew. Im Bruche zeigte es einen undeutlichen, octaëdrischen Blätterdurchgang. Künftige Untersuchungen werden zeigen, ob diess eine neue Verbindung von Arsenik mit Kobalt, und vielleicht Schwefel oder einem anderen Metalle ist.

Berthierit.

Eine Verbindung von 3 Atomen Schwefeleisen und 2 At. Schwefelantimon, $3FeS + 2SbS^3$, die in der wissenschaftlichen Sprache unterantimonichtschwefliges Schwefeleisen genannt werden könnte, ist von Berthier *) beschrieben, untersucht, und von ihm *Haidingerit* genannt worden. Es kommt bei Chazelles in der Auvergne vor, und ist im Aeusseren dem gewöhnlichen Schwefelantimon ähnlich. Haidinger **) hat ihm nachher den Namen *Berthierit* gegeben, und dieser ist von anderen Mineralogen angenommen worden.

Sternbergit.

Haidinger ***) hat ein Doppelsulphuretum von Schwefelsilber und Schwefeleisen beschrieben, welches zu Joachimsthal in Böhmen vorkam, bis jetzt aber nur als Stufe in älteren Mineraliensammlungen gefunden wurde. Es bildet kleine sechsseitige Tafeln von dunkelbrauner Farbe und Metallglanz, gibt schwarzen Strich, hat 4,215 spec. Gewicht, ist fast wie Talk so weich, und in dünnen Blättern etwas biegsam. Die Proportionen seiner Bestandtheile sind nicht untersucht.

Mohsit.

Unter dem Namen *Mohsit* hat Levy †) Krystalle beschrieben, welche mit dem Crichtonit

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXV. 351.

**) Poggend. Annal. XI. 418. Phil. Mag. and Ann. of Phil. II. 460.

***) A. a. O. p. 461.

†) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 221.

Aehnlichkeit haben, und ebenfalls aus der Dauphiné herzustammen scheinen. Es sind hemitropische Krystalle, deren Grundform ein spitzes Rhomboëder zu sein scheint.

Wismuthblende. Unter dem Namen *Wismuthblende* hat Breithaupt ein Mineral von Schneeberg, Neuglücker Stollnort, beschrieben *), welches eine nelkenbraune Farbe und krystallinische Gestalt hat, die zu dem regulären System gehört. Nach einer von Hünefeld angestellten Analyse mit derben Stükken dieses Minerals, die Breithaupt die Güte hatte mir mitzutheilen, besteht dasselbe aus kohlensaurem und kieselsaurem Wismuthoxyd, und enthält zugleich basisches arseniksaures Wismuthoxyd, nebst Spuren von basischem arseniksauren Eisenoxyd und Kobaltoxyd.

Uranblüthe. Zippe **) hat unter dem Namen Uranblüthe ein blafsgelbes, uranhaltiges Mineral von Joachimsthal beschrieben, welches er für kohlensaures Uranoxyd hält, weil es sich in Säuren mit Aufbrausen auflöst. Es ist krystallisirt, aber in zu kleinen Parthien, als dafs sich die Form bestimmen liefse. Beim Glühen wird es gelbbraun. Diefs beweist, dafs darin das Uranoxyd mit einer feuerbeständigen Säure oder mit einer Basis verbunden ist.

Jodzink und Bromzink. Man hat gefunden ***), dafs bei der Zinkgewinnung aus Galmei, bei Königshütte in Schlesien, aus dem sich zuerst bildenden Sublimate Cadmium mit Vortheil zu erhalten ist; wird aber dieses reducirte Cadmium umdestillirt, so bekommt man Cadmium in nicht zusammenhängendem Zu-

*) Poggend. Annal. IX, 275.

**) Bulletin univ. Scienc. nat. 1827. p. 437.

***) Hollunder in Kastner's Archiv XII. 252.

stand, und aus diesem zieht Wasser zwei sublimirte Salze aus, nämlich Jodzink und Bromzink, die vermuthlich in einzelnen Parthien in geringer Menge dem Galmei beigemengt waren.

Jodquecksilber.

Del Rio *) gibt an, daſs er in Amerika Jodquecksilber und, allem Anschein nach, auch Jodmagnesia (?) gefunden habe. Ersteres hat eine dunkelzinnoberrothe Farbe, und sein Strich ist nicht heller, als der vom Zinnober. Der Fundort ist nicht genannt.

2) Nicht metallische neue Mineralien. Osmelith.

Breithaupt **) hat den Namen *Osmelith* einem strahligen Zeolith gegeben, der beim Anhauchen stark nach Thon riecht, und in einem Trachyt bei Wolfstein in Rheinbayern vorkommt. Sein spec. Gewicht fand er zwischen 2,792 und 2,833. Er ist von Kalkspath und grünlichem Datholit begleitet.

Glaucolith.

Bergemann ***) hat ein lavendelblaues Mineral, aus der Gegend des Baikalsee's, *Glaucolith* genannt. Beim Erhitzen verliert es die Farbe, verändert aber beim Glühen weder die Härte noch die Gestalt. Sein spec. Gewicht ist 2,721. Er fand es zusammengesetzt aus Kieselerde 50,583, Thonerde 27,6, Kalkerde 10,266, Talkerde 3,733, Kali 1,266, Natron 2,966, Eisenoxydul 0,10, Manganoxyd 0,866. Glühungsverlust 1,733, Verlust 0,887. — Bergemann glaubt, daſs die relativen Mengen der Alkalien in ungleichen Stücken veränderlich seien; dieſs kann aber auch in der nicht richtigen Bestimmungsmethode ihrer relativen Mengen (Vermischung der Auflösung des *kohlensau-*

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 252.

**) Poggend. Annal. IX. 113.

***) A. a. O. p. 267.

ren Alkali's mit Platinchlorid) seinen Grund haben; außerdem hält er auch die Talkerde, das Eisenoxydul und Manganoxyd für zufällig, wodurch er dann die Formel $NS^2 + 3CS^3 + 12AS$ bekommt. Nach Schwefelsäure und Phosphorsäure ist nicht gesucht worden.

Oxhaverit. *Oxhaverit* ist von Brewster *) ein zur Klasse der Zeolithe gehörendes Mineral genannt worden, welches in der Nachbarschaft der warmen Quelle bei Oxhaver, als Spaltenausfüllung in versteinertem Holz eingesprengt, theils amorph, theils in spitzen Octaëdern, von hellgrauer, grünlicher oder rothbrauner Farbe, vorkommt. Turner fand dieses Mineral eben so zusammengesetzt, wie den Apophylith, nur mit einer mechanischen Einmengung von etwas Eisenoxydhydrat und Thonerde, die er für zufällig hält. Der Oxhaverit scheint also denselben Weg wie der Tesselith (Jahresb. 1824. p. 154.) zu gehen.

Murchisonit. Unter dem Namen *Murchisonit* hat Levy **) ein feldspathartiges Fossil von Dawlish beschrieben, das er in Folge einiger wesentlichen Verschiedenheiten in der Krystallform für ein neues betrachten zu müssen glaubt. Eine Analyse von Philipps gab: Kieselerde 68,6, Thonerde 16,6 und Kali 14,8, was fast nahe die Zusammensetzung des Feldspathes ist. Wäre der Ueberschufs an Kieselerde wesentlich, so würde die Zusammensetzung der Formel $KS^4 + 3AS$ entsprechen. Die Hauptverschiedenheit vom Feldspath besteht darin, dafs jener eine perlmutterglänzende Bruchfläche hat, was beim Feldspath nicht der Fall ist.

*) Kastner's Archiv. XI. 368. 373.

**) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 448.

Isopyre.

Haidinger *) hat ein Mineral unter dem Namen *Isopyre* beschrieben. Er ist derb, hat glasigen Bruch, schwarze Farbe, ist an den Kanten mit brauner Farbe wenig durchscheinend, und hat 2,912 spec. Gew. Er stammt aus Cornwall, ohne daſs aber der nähere Fundort bekannt ist. Aus seiner Aehnlichkeit mit dem Obsidian und anderen durch Schmelzen im Feuer hervorgebrachten Producten ist sein Name abgeleitet worden. Turner fand ihn zusammengesetzt aus: Kieselerde 42,09, Thonerde 13,91, Eisenoxydul 20,07, Kalk 15,93, Kupferoxyd 1,94.

Nontronit.

Unter dem Namen *Nontronit* hat Berthier **) ein hell grünlichgelbes, derbes Mineral, von Nontron in der Gegend von Dordogne, beschrieben. Es hat die Consistenz von einem Thon, riecht aber nicht darnach beim Anhauchen. Es besteht aus Kieselerde 44,0, Eisenoxyd 29,0, Thonerde 3,6, Talkerde 2,1, Wasser 18,7, eingemengter Thon 0,12 (Verlust 1,4). Es scheint ein wasserhaltiges Bisilicat von Eisenoxyd und Thonerde, gemengt mit etwas Talkerdesilicat, zu sein; Berthier gibt die Formel $MS^2 + AS^2 + 10FS^2$, auf die sich aber wohl nicht zu verlassen ist.

Früher bekannte Mineralien. Gediegen Eisen.

In Nordamerika hat man in den Bergen von Canaan, 1½ engl. Meile von Sout Meeting-House, einen zwei Zoll mächtigen Gang von gediegen Eisen im Chloritschiefer gefunden. Dieses Eisen hat durchaus keine Aehnlichkeit mit Meteoreisen; an den Seiten, da wo es mit der Gebirgsart in Berührung ist, hat es eine Art von Salband aus Graphit, und es hat Ablösungen, die sich in der

*) Edinb. new phil. Journ. III. 263.

**) Ann. de Ch. et de Ph. XXXV. 92.

Richtung geschobener Tetraëder spalten lassen; Diese Ablösungen aber scheinen keine Durchgänge zu sein, sondern sind durch dünne Graphithäutchen hervorgebracht. Es enthält eingesprengt theils Stücke von blauem und von farblosem Quarz, theils von gediegenem Stahl oder hartem Kohleeisen. Es ist geschmeidig, aber weder so geschmeidig, noch so hell, wie Meteoreisen, und sein spec. Gewicht variirte zwischen 5,95 und 6,71. In Säuren löst es sich wie gewöhnliches Eisen auf, hinterläſst aber 6 bis 7 Procent seines Gewichts Graphit; in der Auflösung konnte nichts anderes als Eisen entdeckt werden, aber beim Addiren der Graphitmenge zu der aus dem Eisenoxyd erhaltenen Eisenmenge fehlten ungefähr 5 Procent, was zu viel ist, als daſs es bei der Auflösung gasförmig weggegangener Kohlenstoff sein könnte. Dieser merkwürdige mineralogische Fund wurde im Aug. 1826 vom Major Barall bei einer Landmessungs-Operation gethan; derselbe bemerkt, daſs in der Nachbarschaft von dieser Stelle die meisten groſsen Bäume vom Blitze zersplittert seien.

Platin. Die Entdeckung des Platins am Ural in Sibirien, anfangs nur ein Gegenstand wissenschaftlicher Neugierde, hat nun zu einem groſsen und wichtigen Zweig der Nationalindustrie Veranlassung gegeben. Seit dem Jahre 1824 hat man mit der Aufsuchung platinführender Stellen fortgefahren, und hat davon eine bedeutende Anzahl mehr oder weniger reicher, aber immer so lohnender aufgefunden, daſs das zugleich mit dem Platin vorkommende Gold die ganze Arbeit bezahlt, und so das Platin reiner Gewinn bleibt. Ein sehr interessanter Bericht hierüber ist von Mamischew

mitgetheilt worden *). Die erste bestimmte Platingrube wurde am Flusse Uralich im Aug. 1824 aufgefunden. Sie bekam den Namen Zarewoalexandrowsk. Das Lager hat eine Ausdehnung von zwei Werst, und gibt nach einer Mittelzahl fünf Solotnik (= $1\frac{2}{3}$ Loth) mit Gold gemengtes Platin auf 100 Pud oder nahe 4000 Pfund Erde **). Man fand nachher ein anderes, welches Zarewoelisabeth genannt wurde, und zuletzt wurden, bei näheren Untersuchungen, die Platin führenden Stellen so häufig, daſs man noch nicht alle zu betreiben anfangen konnte. Bei diesen Arbeiten fand man bei Nischnetagilsk einen Platinklumpen von $10\frac{8}{10}$ Pfund Gewicht ***). Die Angaben über den Platingehalt in diesen Platinerzen sind verschieden gewesen. Die ersten Versuche, die in Sibirien angestellt wurden, zeigten, daſs das Meiste Osmium-Iridium, mit nur wenigen Procent Platin, war; spätere Versuche gaben gegen 60 Proc. Platin an. Laugier (Jahresb. 1827. pag. 212.) fand 27 Proc. Platin und 66 Proc. Eisen, das Uebrige bestand aus Osmium-Iridium. Osann (Jahresb. 1828. pag. 185.) fand 80 Platin und 11 Rhodium, das Uebrige war Eisen, Kupfer, Palladium etc. Die Verschiedenheiten dieser Angaben veranlaſste die Regierung, Quantitäten von diesen Platinerzen an verschiedene Personen zur Untersuchung zu schicken. Auch ich bin mit diesem Vertrauen beehrt worden. Ich erhielt Platinsand von zwei Stellen, von Nischnetagilsk, dem Grafen Demidoff angehörig, und von Goroblagodat,

*) Leonhard's Zeitschrift für Mineral. 1827. Sept. p. 265.

**) 1 Pud = 39 Pfund.

***) Poggend. Annal. X. 488.

welches eine Domaine ist. Diese beiden Platinsorten sind hinsichtlich ihrer äußeren Charactere ganz von den sibirischen Platinproben verschieden, die ich früher schon von verschiedenen Personen erhalten hatte. Die erstere derselben besteht hauptsächlich aus einer Verbindung von Platin mit Eisen, worin der Platingehalt nicht ganz 80 Procent ist, und das Eisen ungefähr 10 und meist darüber beträgt. Das Uebrige besteht aus Iridium, Rhodium, Palladium, Osmium, Kupfer und Spuren von Mangan. Dieses Platinerz wird vom Magnet gezogen, jedoch ist diess nicht mit allen Körnern der Fall, und es hinterläßt ein schwarzes, kohlenartig aussehendes, unlösliches Pulver aus Iridium und Osmium-Iridium.

Das Platinerz von Goroblagodat wird nicht vom Magnet gezogen, und hinterläßt Osmium-Iridium in glänzenden Schuppen. Es hat eine hellere Farbe und hat mehr Metallglanz. Sein Platingehalt beträgt ungefähr 86 Proc., der Eisengehalt ungefähr 8, und es enthält im Uebrigen, außer Iridium, die angeführten Metalle. Bei den mehrfachen analytischen Versuchen, die ich mit diesen Platinerzen anstellte, fand ich, daß es uns gänzlich an einer analytischen Methode fehlte, die scharfe und präcise Resultate gäbe. Ich habe lange nach einer solchen gesucht, und obgleich ich sie nun gefunden zu haben glaube, so bin ich doch noch nicht so sicher damit, daß ich etwas darüber mitzutheilen wagte, was mich auch bis jetzt verhindert hat, auf das mir geschenkte Vertrauen, die Bestimmung der genauen Zusammensetzung dieser Platinerze betreffend, zu antworten.

Bei dieser Gelegenheit möchte es nicht zu frühzeitig oder unpassend sein, etwas über einen

vom Professor Osann im russischen Platinerze gemachten Fund mitzutheilen, der, wie es scheint, die Entdeckung eines neuen metallischen Körpers betrifft. Osann schickte mir zu Anfang von 1827 ungefähr einen halben Gran von kleinen, feinen, weifsen, in's Röthliche ziehenden Krystallen, die er bei seinen Versuchen mit dem sibirischen Platinerze erhalten hatte, und die er für das Oxyd eines neuen Metalles hielt. Auf sein Ersuchen stellte ich, um seine Meinung zu prüfen, einige Versuche mit diesem Körper an. Er ist flüchtig und läfst sich bei einer sehr gelinden Hitze sublimiren; in diesem Zustand wird er nicht von Wasserst[illegible] reducirt, sondern sublimirt sich darin un[illegible]as [illegible] in concentrirter Salzsäure löst er sich [illegible]verändert; [illegible] und wird daraus durch Wasser ohne Farbe au[illegible] gefällt; beim Ver[illegible]dunsten der Säure krystallisirt er daraus. In wasserstoffschwefligem Schwefelammonium werden die Krystalle mit Beibehaltung ihrer Form in ein graues glänzendes Schwefelmetall umgewandelt, wovon sich nichts auflöst; dieses Schwefelmetall ist leicht schmelzbar, und wird vom Wasserstoffgas im Glühen nicht reducirt; wird es aber in Berührung mit der Luft geschmolzen, so wird es nach einiger Zeit durchsichtig gelblich, nimmt aber nach dem Erkalten wieder grauen Metallglanz an. Diese Verhältnisse stimmen nicht mit denen irgend eines anderen bekannten Metalloxyds überein. — Ich mufs hinzufügen, dafs Osann, wie er mir schrieb, diesen Körper in den gröfseren Quantitäten von Platinerz, die ihm nachher zu Gebote standen, vergebens gesucht hat. Da ich Spuren davon in dem Erze von Goroblagodat zu finden glaubte, so löste ich davon 50 Gramm auf einmal ab, und dampfte die Auflösung bei ge-

linder Wärme zur Trockne ab, zog die löslichen Salze mit Wasser aus und behandelte das Ungelöste mit concentrirter Salzsäure. Beim Verdünnen mit Wasser trübte sich die erhaltene Auflösung und setzte dasselbe Oxyd in hinlänglicher Menge ab, um es zu erkennen, wiewohl noch nicht einmal in solcher Menge, daſs es mit einiger Sicherheit dem Gewicht nach zu bestimmen gewesen wäre.

Osann hat übrigens die Platinerze, bei Fortsetzung seiner Versuche über ihre Zusammensetzung, auch einer mechanischen Analyse unterworfen, indem er alles verschiedenartig Aussehende auslas *), und hierbei fand er ein Metallkorn, das sich im Aeuſseren wesentlich von den Uebrigen unterschied, krystallisirt war, und eine vierseitige Pyramide mit rhombischer Base bildete. Dieses Korn löste sich in Salpetersäure auf, aus welcher nachher beim Abdampfen kleine Nadeln anschossen, die beim Glühen zersetzt wurden und ein weiſses Oxyd zurücklieſsen. Ammoniak fällte aus der Auflösung ebenfalls weiſse Nadeln.

Auſserdem fand er auch kleine, platte, magnetische Körner, die sich bei der Untersuchung als eine natürliche Legirung von 86,33 Eisen und 8,15 Platin, nebst Spuren von Kupfer, ergaben; das Uebrige darin bestand aus in Säuren unlöslichen Stoffen. Diese Körner lösen sich dem gröſsten Theile nach mit Wasserstoffgas-Entwickelung in Salzsäure auf. Bei meinen Versuchen, bei denen ich versuchsweise sowohl Salzsäure, als auch ein Gemenge von Jod und Wasser als Lösungsmittel anwandte, zog Salzsäure

*) Poggend. Annal. XI. 311.

aus den mir zugesandten Proben nicht das Mindeste aus, dagegen nahm aber Jod nach sehr langer Einwirkung etwas Mangan, und, sonderbar genug, auch etwas Iridium, aber keine bemerkenswerthe Spur von Eisen auf.

Osann fand ferner, dafs das spec. Gewicht der Platinkörner nach einer Mittelzahl = 17,4 ist, was jedoch nach ungleichem Eisengehalt und ungleichen Fundorten variiren mufs.

Ueber die geognostische Beschaffenheit jener Platin und Gold führenden Gegend dürfen wir wohl bald sehr wichtige Aufschlüsse hoffen, da die russische Regierung den berühmten A. v. Humboldt zur Erforschung dieser Gegend eingeladen und derselbe dieses Anerbieten für den Sommer 1829 angenommen hat, auf welcher Reise ihn der ausgezeichnete Mineraloge Gustav Rose begleitet.

Gold.

Im Laufe des vorigen Jahres hat man in einem Mühlbach beim Dorfe Enkirch in der Moselgegend ein Stück gediegenen Goldes, mit einigen eingewachsenen Quarzstückchen, gefunden, welches $3\frac{7}{8}$ Loth wiegt, und sich nun in dem königl. Mineralienkabinet zu Berlin befindet *). Es sind schon in früherer Zeit in der dortigen Gegend Goldwäschen veranstaltet worden. Goldmassen von sehr bedeutender Gröfse sind im Jahre 1826 bei der oben genannten Platingrube Zarewoalexandrowsk gefunden worden; die eine davon wog ein Liefspfund und $4\frac{1}{2}$ Mark Vict. Gewicht, eine andere 4 Mark und 3 Loth, und eine dritte 1 Mark und 8 Loth **).

---

*) Poggend. Annal. X. 136.

**) Bulletin univ. Scienc. natur. Sept. 1827. p. 231.

Electrum.

Boussingault *) hat das an mehreren Stellen in Südamerika vorkommende Electrum (natürliche Goldsilber) untersucht und es, nach mehreren Analysen, nach bestimmten Atomengewichten zusammengesetzt gefunden. Das von Klaproth analysirte, in blaſsgelben, würfelförmigen Krystallen angeschossene Electrum aus Siebenbürgen ist $AgAu^2$; ein ähnliches hat Boussingault bei Sta Rosa de Osos gefunden. $AgAu^3$ krystallisirt ebenfalls cubisch, und wurde immer krystallisirt gefunden bei Marmato, Titiribi, Otramina und Guamo; $AgAu^5$ fand sich bei Sta Rosa; $AgAu^6$ bei Ojas Anchas, und $AgAu^8$ bei Malpasso, Rio Sucio, Lano und Baja. Merkwürdig ist die Beobachtung von Boussingault, daſs sich diese Legirungen bei ihrer Bildung so bedeutend ausgedehnt haben, da nämlich $AgAu^3$ ein spec. Gewicht von 12,666 hat, und das berechnete doch 16,931 ist. $AgAu^6$ hat 14,149, während die Rechnung 16,175 gibt, und $AgAu^8$ hat 14,7, während es nach der Rechnung 18,223 sein muſs.

Schwefelwismuth.

W. Philipps **) hat Einiges über die Krystallform des Schwefelwismuths mitgetheilt, woraus jedoch kein so bestimmtes Resultat hervorgegangen ist, daſs ich darüber mehr, als daſs ein solcher Versuch gemacht ist, berichten könnte.

Rothgültigerz.

Bekanntlich ist das Rothgültigerz, von dem wir durch v. Bonsdorff's Untersuchung wissen, daſs es Drittel unterantimonichtschwefliges Schwefelsilber, $3AgS + SbS^3$, oder, wenn (') ein Atom Schwefel ausdrückt, $\overset{,}{Ag}^3 + \overset{,,,}{Sb}$ ist, von Werner in lichtes und dunkles Rothgülden eingetheilt worden. Wir

*) Annal. de Ch. et de Ph. XXXIV. 408.
**) Phil. Mag. and Ann. of Phil. II. 181.

Wir haben seitdem nichts über die Ursache dieser Farbenverschiedenheit erfahren; neuerlich aber hat Fuchs auf den Arsenikgehalt von manchem Rothgültigerz aufmerksam gemacht, und hierauf hat Breithaupt *) gezeigt, dafs diefs hauptsächlich von dem lichten gilt, welches nach ihm $\dot{A}g^3 \dddot{A}s$ ist, während dagegen das dunkle aus $\dot{A}g^3 \dddot{S}b$ besteht. Ersteres nennt er Arseniksilberblende, und letzteres Antimonsilberblende. Sie sind beide mit einander isomorph, und Arsenik substituirt das Antimon ohne Formveränderung, woraus wiederum folgt, dafs sie in allen Verhältnissen mit einander gemengt vorkommen können.

Das spec. Gewicht des arsenikhaltigsten fand Breithaupt 5,53 bis 5,59, das des antimonhaltigsten von 5,73 bis 5,84. Es versteht sich von selbst, dafs sie sich vor'm Löthrohr durch den Arsenikgeruch leicht von einander unterscheiden lassen.

Unterantimonichtschwefliges Schwefelblei.

Elfving **) hat ein Doppelsulphuretum von Schwefelblei und Schwefelantimon untersucht, welches bei Kalvola in Finnland vorkam, und das, nach der Analyse, aus Blei 37,31, Antimon 31,34, Schwefel 23,76, Eisen 0,94, anderen nicht bestimmten Metallen 4,5 (Verlust 1,05) bestand. Daraus wird die Formel $3PbS^2 + 2SbS^3$ berechnet; aber bei dieser Formel ist zu erinnern, dafs es nicht richtig sein kann, für das Blei, als den electropositiven Bestandtheil, eine höhere Schwefelungsstufe, als die seither bekannte, anzunehmen, während dagegen das Antimon bekanntlich

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 350.

**) Ad mineralogiam Fennicam momenta. Diss. Acad. Praes. v. Bonsdorff. Aboae 1827.

sowohl höhere, als auch electronegativere Verbindungen mit Schwefel eingeht, als SbS^3 ist. Man könnte daraus schliefsen, dafs jene Verbindung 3PbS mit einem At. SbS^5 und einem SbS^4 verbunden enthalten habe, da nach beiden Formeln die Anzahl der Schwefelatome gleich bleibt. Da aber das Mineral bei der Destillation keinen grofsen Theil des Schwefels abgibt, wie Elfving selbst angibt, so ist es klar, dafs der gröfsere Theil von dem Schwefel-Ueberschufs, der in der Formel zu dem Blei gelegt worden ist, weder mit dem Blei noch dem Antimon, sondern mit den fremden eingemischten Metallen verbunden war, welche, wenn sie als substituirende Basen mit zur Zusammensetzung gehören, das Verhältnifs zwischen der Atomenanzahl im ersten und zweiten Terme ganz verändern.

Eisenerze.

Berthier*) hat mehrere französische Sumpferze (*minerai de fer en grains*) untersucht, woraus er das Resultat bekommen hat, dafs sie hauptsächlich aus Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat bestehen, mechanisch, aber innig gemengt mit verschiedenen fremden Stoffen, z. B. Thon, Sand, Manganoxyd und dessen Hydrat, phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurem Kalk.

Walchner**) hat ein sogenanntes Bohnenerz untersucht, und es aus Eisenoxydul 62,44, Thonerde 8,46, Kieselerde 21,66, Wasser 7,92, zusammengesetzt gefunden, was die Formel $\dot{f}e^2 S + Aq$, gemengt mit AS, gibt. Ein damit vorkommender Jaspis enthielt 95,76 Th. Kieselerde, 2,74 Eisenoxyd und 1,50 Thonerde.

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 262.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 209.

Saphir.

Nöggerath hat gezeigt *), dafs in mehreren dichten Basalten vom Siebengebirge, mit Hyazinthen und Haüyn, auch Saphir vorkommt, der sich durch eine tiefere blaue Farbe und gröfsere Härte von dem Haüyn auszeichnet.

Quarz.

Bei Hay-Tor in Devonshire hat man ein Mineral gefunden **), welches mit der Krystallform des Datholiths die Härte des Quarzes und den muschligen, matten Bruch des Chalcedons verband. Man nannte es Haytorit; nach der Analyse von Wöhler ist es aber nichts Anderes als Kieselerde oder Quarz, in der Modification von Chalcédon. Es bleibt aber unerklärlich, wie dieser die Form vom Datholith annehmen konnte. Bei Untersuchung des optischen Verhaltens dieser Krystalle hat Brewster ***) bemerkt, dafs die Zusammensetzungsebenen zwischen einzelnen Individuen, die bei dem Datholith sehr deutlich sind, diefs auch beim Haytorit sind, woraus er schliefst, dafs diese Krystalle nicht wie Afterkrystalle in den von verschwundenen Krystallen hinterlassenen Räumen gebildet worden seien.

Guillemin †) hat in einem zur Steinkohlenformation gehörenden Sandsteinlager bei Tortézais, Dept. de l'Allier, einen sogenannten gelatinösen Quarz, d. h. einen Quarz gefunden, der ganz dieselben Charactere und dasselbe Aussehen hat, die er bekommt, wenn bei chemischen Versuchen eine Kieselerde-Gelatine auf das Filtrum genommen und getrocknet wird. Er ist weifs, zu-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 363.

**) Poggend. Annalen X. 331.

***) A. a. O. XI. 383.

†) Annales de Mines XIII. 321.

14 *

sammenhängend, an den Kanten durchscheinend, klebt an der Zunge, enthält 11 Procent hygroscopisches Wasser und löst sich beim Kochen in kaustischer Lauge auf.

Anatas. Unter anderen Mineralien, die in Brasilien die Begleiter der Diamanten sind, hat man neuerlich blafsgelbe, klare Krystalle von Anatas, von der Gröfse eines Hirsenkorns bis zu der einer Erbse, gefunden. Sie sind von Vauquelin *) untersucht worden, welcher fand, dafs sie aus Titansäure bestehen, woraus also hervorgeht, dafs sich der Anatas nur durch Dimorphie vom Rutil unterscheidet.

Davyn. Haidinger **) hat die Krystallform vom Davyn untersucht; sie gehört nach ihm zum rhomboëdrischen System. Dieses von Monticelli und Covelli am Vesuv entdeckte Mineral (Jahresb. 1828. pag. 181.) gehört ganz zu der Klasse von Mineralien, die von den ältern Mineralogen Zeolithe genannt worden sind.

Hälleflinta. Das in der Silbergrube bei Sala vorkommende, von älteren Mineralogen Hälleflinta von Sala genannte Mineral, das von den neuern im Allgemeinen für dichten Feldspath gehalten wurde, ist von Berthier analysirt worden ***). Er fand es zusammengesetzt aus Kieselerde 79,5, Thonerde 12,2, Natron 6,0, Talkerde 1,1, Eisenoxyd 0,5. Kali ist darin nicht enthalten. Berthier berechnet hiernach die Formel $\left.\begin{matrix}N\\Mg\end{matrix}\right\}S^4+3AS^6$; diese Formel kann aber nicht angenommen wer-

*) Annales des Sciences naturelles IX. 223.

**) Poggend. Ann. XI. 471.

***) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 19.

den, weil das Thonerdesalz nicht mit mehr Atomen vom electronegativen Bestandtheil, als das alkalische verbunden sein kann, und mit der Analyse stimmt eben so gut überein $\left.\begin{matrix}N\\Mg\end{matrix}\right\} S^9 + 3AS^4$.
Die dichte, nicht krystallinische Form des Minerals könnte wohl zu der Vermuthung berechtigen, daſs es aus einem bloſs zusammenerstarrten Gemenge besteht.

Natronspodumen.

Breithaupt hat erklärt, daſs das, von uns Natronspodumen genannte Mineral, von Skeppsholmen und Danvikstullen zu Stockholm, dasselbe sei, welches er, nach einem von Arendal erhaltenen, scapolithähnlichen Exemplar, Oligoklas genannt habe *). (Vergl. Jahresb. 1828. p. 186.)

Indianit.

Laugier **) hat den sogenannten Indianit (Bournon's) von Ceylon untersucht, und dafür folgende Zusammensetzung gefunden:

	Rother	weiſser.
Kieselerde	42,00	43,0
Thonerde	34,00	34,5
Kalkerde	15,00	15,6
Natron	3,35	2,6
Eisenoxyd	3,20	1,0
Wasser	1,00	1,0
	98,55	97,7

Daraus wird die Formel $\left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\} S + 3AS$ erhalten. Dieses Mineral macht also eine vorher in der Mineralogie nicht bekannte Verbindung aus.

Fahlunit.

Der Fahlunit ist von Sr. Excell. dem Grafen Trolle Wachtmeister untersucht worden ***),

*) Poggend. Ann. XI. 281.

**) Mémoires du Muséum d'hist. nat. 7 année. p. 341.

***) K. Vet. Acad. Handl. 1827.

welcher drei Varietäten davon analysirte und folgende Resultate bekam:

	1.	2.	3.
Kieselerde	43,51	44,60	44,95
Thonerde	25,81	30,10	30,70
Eisenoxyd	6,35 $\dot{F}e$	3,86 $\dot{F}e$	7,22
Talkerde	6,53	6,75	6,04
Manganoxydul	1,72	2,24	1,90
Natron	4,45	Spur	—
Kali	0,94	1,98	1,38
Flufssäure	0,16	Spur	—
Kalkerde	Spur	1,35	0,95
Wasser	11,66	9,35	8,65
	101,13	100,23	101,79.

Der erste war der gewöhnliche braungrüne, der zweite der schwarze, und der dritte der krystallisirte von der Lovisegrube. Diese Analysen geben die Formel

$$\left.\begin{matrix} Mg \\ mn \\ K \\ N \\ f \end{matrix}\right\} S^2 + 3 \left.\begin{matrix} A \\ F \end{matrix}\right\} S + 2 Aq,$$ oder mit Wegnahme der Substitutionen: $Mg S^2 + 3 AS + 2 Aq$.

v. Bonsdorff *) hat dieselbe Zusammensetzung für ein im Granit bei Åbo vorkommendes Mineral gefunden, worin aber die Anzahl der Bestandtheile nicht so grofs ist. Es ist auch hier, wie zu Fahlun, von Dichroit begleitet, der hier blaugrau, zu Fahlun aber meist roth ist, und hat, mit Ausnahme des Wassergehaltes, dieselbe Formel. v. Bonsdorff gibt folgende Zusammensetzung an: Kieselerde 45,05, Thonerde 30,05,

*) A. a. O.

Talkerde, verunreinigt durch Manganoxydul, 9,00, Eisenoxydul 5,3, Wasser 10,60. Diefs gibt die Formel $\left.\begin{matrix}M\\F\end{matrix}\right\} S^3 + 3AS + 2Aq$.

An derselben Stelle kommt in der Grube zu Fahlun noch ein anderes Mineral in gelblich weifsen kleinen Knollen, von deutlich blättriger Textur vor, welches zuerst von Wöhler 1825 beobachtet worden ist. Nach der Analyse vom Graf Wachtmeister besteht dasselbe aus:

Eigene Fahlunitart.

Kieselerde	59,69
Thonerde	21,70
Talkerde	8,99
Eisenoxydul	1,43
Manganoxydul	1,63
Kali	4,10
Natron	0,68
Zinkoxyd	0,30
Wasser mit Spur von Ammoniak	3,20
	100,72

Es hat dieselbe Formel, wie der Fahlunit, aber mit nur 2 Atomen und Bisilicat im letzten Terme:

$\left.\begin{matrix}M\\f\\mn\\K\\N\end{matrix}\right\} S^2 + 2AS^2$, und ohne Wasser. Ohne Substitution ist es $MS^2 + 2AS^2$ *).

v. Kobell *) hat einachsige Glimmer von verschiedenen Fundorten untersucht. Er fand, dafs er sich in seinem Verhalten zur concentrirten Schwefelsäure, wovon er vollständig zersetzt wird, von dem zweiachsigen unterscheide, so dafs man

Glimmer.

---

*) Kastner's Archiv. XII. 29.

dadurch ein Unterscheidungsmittel für beide besitze. Seine Analysen gaben:

	Von Monroe in New-York.		Von Misk bei Orenburg.	Kurosalik a. Grönl.
Kieselerde	40,00		42,12	41,00
Thonerde	16,16		12,83	16,88
Eisenoxyd	7,50		10,38	4,50
Talkerde	21,54		16,15	18,86
Kali	10,83		8,58	8,76
Titansäure	0,20	Eisenoxydul	9,36	5,05
Flufssäure	0,53		—	Spur
Wasser	3,00		1,07	4,30
	99,76		100,49	99,35.

Hieraus leitet Kobell folgende Formel ab: $\left.\begin{matrix}Mg\\K\\f\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S$; diefs ist aber die Zusammensetzungsformel des Granats, wenn man die Möglichkeit eines Alkaligehalts in einem Granat annimmt; und berechnet man diese Analysen, so findet man, dafs Kieselerde im Ueberschufs bleibt, deren Menge sich noch mehr vergröfsert, wenn man annimmt, dafs die Flufssäure ein Fluat gebildet habe. Es ist daher wahrscheinlich, dafs wenigstens das Kali in dem Mineral mit einem gröfseren Kieselerdegehalt als in KS enthalten sei.

Chlorit.

v. Kobell hat ferner auch den Chlorit untersucht, welcher ebenfalls von Schwefelsäure zersetzt wird. Er wählte hierzu 1) eine krystallisirte Varietät von Achmatef in Sibiren, die abgestumpfte, sechsseitige Prismen bildete, eine mit den Abstumpfungsflächen parallele, blättrige Textur hatte, in der Richtung der Längenachse gesehen, smaragdgrün, und senkrecht auf dieselbe gesehen, gelbgrün war, und sich beim Erhitzen in Blättern zer-

theilte; und 2) eine schuppige oder schiefrige, lauchgrüne Chloritmasse aus dem Zillerthal in Tyrol.

	Achmatef.	Zillerthal.
Kieselerde	31,25	26,51
Thonerde	18,72	21,81
Talkerde	32,08	22,83
Eisenoxydul	5,10	15,00
Wasser	12,63	12,00
	99,78	98,15.

Für diese berechnet er die Formel

$\left.\begin{matrix}Mg\\ f\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}A^2\\ S^2\end{matrix}\right. + 6Aq$, d. h. ein Gemenge von einem Bialuminat und einem Bisilicat von Talkerde und Eisenoxydul in veränderlichen Verhältnissen; und so schwer es auch ist, in theoretischer Hinsicht einzusehen, warum sich die Kieselerde aus der Verbindung $\left.\begin{matrix}Mg\\ f\end{matrix}\right\}S$ durch Thonerde, zu der sie selbst Verwandtschaft hat, sollte verdrängen lassen, so finde ich doch gegenwärtig keine andere Formel, die für diese beiden analytischen Resultate gemeinschaftlich werden könnte, wenn sie anders von der Art sind, daſs sie eine gemeinschaftliche Formel geben müssen.

Talk.

Endlich hat v. Kobell, im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden, auch die Zusammensetzung des Talks untersucht. Das Resultat seiner Analyse war:

	Talk vom Greiner in Tyrol	Von Prousiansk Ekatherinenburg.
Kieselerde	62,8	62,80
Talkerde	32,4	31,92
Eisenoxydul mit Spur von Titanoxyd	1,6	1,10
Thonerde	1,0	0,60
Glühverlust	2,3	1,92
	100,1	98,34.

Hieraus berechnet er sich die Formel $MS^{2\frac{1}{2}} + Aq$. Diese Zusammensetzung ist jedoch zu gezwungen, als daſs sie nicht einen Fehler im Resultat der Analyse verrathen sollte. Bei Untersuchung von talkhaltigen Mineralien ist es so gewöhnlich, daſs sich mit der Talkerde viel Kieselerde auflöst, und sich nachher damit wieder niederschlägt; bringt man dann nicht diese Kieselerde, durch Auflösung der geglühten Erde in Salzsäure und Abdampfen, zum Gelatiniren, so kann man einen bedeutenden Fehler begehen. Aus der Beschreibung der Analyse geht nicht hervor, daſs Kobell hierauf aufmerksam gewesen ist.

Turmalin. C. G. Gmelin hat eine groſse Anzahl Turmaline untersucht *), ein Mineral, welches bekanntlich Borsäure enthält. Die Menge dieser Säure wurde auf folgende Weise bestimmt: das geschlämmte Turmalinpulver wurde durch Glühen mit kohlensaurem Baryt zersetzt, die Masse in Salzsäure aufgelöst, mit der Vorsicht, daſs keine Säure im Ueberschuſs angewandt wurde, und die Flüssigkeit im Wasserbade eingetrocknet. Die trockne Masse wurde darauf mit Wasser ausgezogen, die Auflösung filtrirt, mit Ammoniak gefällt, zur Trockne verdampft, geglüht und gewogen. Hierauf wurde sie mit Alkohol und ein wenig Salzsäure versetzt, ersterer angezündet und brennen gelassen, und dieſs so oft wiederholt, als noch die Flamme grün gefärbt wurde; dann wurde die Masse wieder eingetrocknet und geglüht, wo dann der Verlust die Menge der weggegangenen Borsäure angab. Gmelin macht sich selbst viele

*) Naturwissenschaftliche Abhandlungen. I. 226. Tübingen 1827 Daraus in Poggend. Ann. IX. 172

Einwürfe gegen die Anwendbarkeit dieser Methode zur Analyse, und es ließen sich wohl noch mehr anführen; allein so lange man keine bessere hat, muſs man sich mit dieser begnügen.

Gmelin theilt die Turmaline in 3 Klassen, *a*) in solche, die Lithion enthalten, *b*) in solche, die Kali und Natron, und *c*) in solche, die auſser Kali und Natron viel Talkerde enthalten. — Seine Resultate sind folgende:

A. Lithionhaltige Turmaline.

	Rubellit von Rozna.	Ders. von Perm in Sibirien.	Grüner T. a. Brasilien.
Spec. Gew.	2,96	3,059	3,079
Borsäure	5,74	4,18	4,59
Kieselerde	42,13	39,37	36,16
Thonerde	36,43	44,00	40,00
Eisenoxyd-Oxydul	—	—	5,96
Manganoxyd	6,32	5,02	2,14
Kalkerde	1,20	—	—
Kali	2,41	1,29 }	3,59
Lithion	2,04	2,42 }	
Glühverlust	1,31	1,58	1,58
	97,58	97,86	97,02.

B. Kali- und natronhaltige Turmaline.

	Schwarzer von Bovey.	Schw. von Eibenstock.	Grüner von Chesterfield.
Spec. Gew.	3,246	3,123	3,102
Borsäure	4,11	1,89	3,88
Kieselerde	35,20	33,05	38,80
Thonerde	35,50	38,23	39,61
Eisenoxyd-Oxydul	17,86	—	7,43
Eisenoxydul	—	23,86	—
Manganoxyd	0,43	—	2,83
Talkerde	0,70	—	—
Kalkerde	0,55	0,86	—
Natron	2,09	3,17	4,95
Glühverlust	—	0,45	0,78
	96,44	101,51	98,33.

C. Talkerdehaltige Turmaline.

	Von Käring-bricka.	Von Rabenstein.	Von Grönland.	Brauner T. vom Gotth.
Spec. Gew.	3,044	3,113	3,062	
Borsäure	3,83	4,02	3,63	4,18
Kieselerde	37,65	35,48	38,79	37,81
Thonerde	33,46	34,75	37,19	31,61
Talkerde	10,98	4,68	5,86	5,99
Eisenoxyd-Oxydul	9,38	17,44	5,81	7,17
Manganoxyd	—	1,89	—	1,11
Kali	} 2,53	0,48	0,22	1,20
Natron		1,75	3,13	—
Kalkerde	0,25	—	—	0,98
Glühverlust	0,03	—	1,86	0,24
	98,11	100,49	96,48	90,89

Die Ursache des Verlustes in der letzten von diesen Analysen liefs sich nicht entdecken. Eine chemische Formel für die Turmaline konnte noch nicht aufgestellt werden. Zu diesen Analysen kann man noch die von Du Menil fügen, von einem schwarzen Turmalin von Theuerdank bei Andreasberg *). Er enthielt Borsäure 2,64, Kieselerde 38,25, Thonerde 32,64, Eisenoxyd-Oxydul 21,45, Manganoxyd 0,45, Talkerde 1,50, Natron 2,70.

Essonit. Laugier **) hat den Kanelstein oder Essonit von Ceylon analysirt, und ihn aus Kieselerde 38, Kalkerde 33, Thonerde 19, Eisenoxyd 7 (Verlust 3) zusammengesetzt gefunden. Diese Analyse stimmt also nahe mit der von Klaproth überein.

---

*) Kastner's Archiv. XI. 485.

**) Mémoires du Muséum d'hist. nat. 7 Année, p. 336.

Schillerspath.

Köhler *) hat den sogenannten Schillerspath von der Baste auf dem Harz analysirt; er besteht nach ihm aus Kieselerde 43,900, Talkerde 25,856, Eisenoxydul 13,021, Manganoxydul 0,535, Kalkerde 2,642 und Wasser 12,426. Hieraus berechnet er die Formel $Mg\,Aq^4 + 4\left\{\begin{matrix}M\\f\\C\end{matrix}\right\}S^2$, so daſs also dieses Mineral dem Serpentin analog zusammengesetzt ist, aber nur halb so viel Hydrat enthält.

Augit.

Kupffer **) hat einige genaue Winkelmessungen von Pyroxenkrystallen geliefert; ich verweise auf die Abhandlung.

Chrysolith.

v. Humboldt ***) brachte aus Mexico (Jacal bei Real del Monte) einen mit Höhlungen erfüllten Obsidian mit, in welchen kleine Krystalle sitzen, die von Del Rio krystallisirter Obsidian genannt worden sind. G. Rose hat gezeigt, daſs sie Chrysolith sind, dessen Krystallisation auf diese Weise besonders merkwürdig ist.

Euklas.

Levy †) hat die Krystallform vom Euklas näher beschrieben. Ich muſs hinsichtlich des Einzelnen, worin er von Haüy abweicht, auf die Beschreibung verweisen.

Allophan.

Walchner ††) hat den Allophan von Gräfenthal analysirt, und ihn aus Kieselerde 24,109, Thonerde 38,763, Kupferoxyd 2,328, Wasser 35,754 zusammengesetzt gefunden. Er nimmt die For-

---

*) Poggend. Annal. IX. 192.

**) Kastner's Archiv. X. 305.

***) Poggend. Annal. X. 323.

†) A. a. O. IX. 283.

††) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XIX. 155

mel $AS\frac{2}{3}+5Aq$ an, die sowohl unrichtig gerechnet, als auch unwahrscheinlich ist. Man hat keinen Grund, ein Mineral von der Beschaffenheit des Allophans für eine ungemengte Verbindung zu halten, ungeachtet diese Zusammensetzung mit der Formel $CuAq+AAq+2AS\dot{A}q^2$ ganz gut übereinstimmt; aber andere Allophane haben andere Resultate gegeben.

Bolus. Wackenroder *) hat einen Bolus von Säsebühl analysirt, und ihn aus Kieselerde 41,9, Thonerde 20,9, Eisenoxyd 12,2, Wasser 24,9 zusammengesetzt gefunden. Wackenroder gibt mehrere Formeln für seine Zusammensetzung, die alle dahinausgehen, ihn als eine Verbindung von Eisenoxydhydrat, Thonerdehydrat und Kieselerdehydrat zu betrachten, wie z. B. $2FAq+8AAq+9S^2Aq$; diess ist ungefähr so, als wenn man das krystallisirte Glaubersalz aus $NaAq^4+\dot{S}Aq^6$ zusammengesetzt betrachten wollte. Dagegen scheint es ziemlich natürlich, dieses Mineralproduct für AS^2+2Aq zu halten, gemengt mit ein wenig Fe^2Aq oder gewöhnlichem Eisenoxydhydrat, wovon es die braune Farbe hat.

Mondmilch. Walchner **) hat die Substanz untersucht, welche in einer sogenannten Mondmilch aufgeschlämmt war, einer weissen, milchichten Flüssigkeit, die beim Sprengen aus einer Grauwackekluft bei Oberwehler im Breisgau ausfloss; er fand sie aus Kieselerde 49,58, Thonerde 30,05, Wasser 13,07 zusammengesetzt. Wegen Mangels an Material konnte er nicht bestimmen, ob Alkali darin enthalten war. Auf jeden Fall sieht

*) Kastner's Archiv. XI. 466.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 249.

man, daſs sie sich in der Zusammensetzung der vorhergehenden nähert, und nahe ein wasserhaltiges Bisilicat von Thonerde ist.

Grünes pulverförmiges Mineral.

Du Menil *) hat ein pulverförmiges, grünes Mineral vom silbernen Bär bei Andreasberg untersucht, und es aus Kieselerde 41,00, Eisenoxydul 26,98, Thonerde 6,00, Kalkerde 2,73, Wasser 23,25 zusammengesetzt gefunden. Hiernach stellt er die Formel $\left.\begin{matrix}Al\\Ca\end{matrix}\right\}S^2 + 2\overset{2}{Fe}S^2 + 6Aq$ auf. Du Menil, welcher schon lange unsere chemische Nomenclatur durch Einführung verschiedener wohllautender, neuer Namen, wie Siliciumoxyd, siliciumsaure Salze, Calciumoxyd, Talciumoxyd, Aluminoxyd (zuweilen Aluminiumoxyd), Eisenprot-, Mittel- und Per-Oxyd u. a., die ein Beweis seiner strengen Consequenz sind, zu verbessern suchte, hat in dieser Abhandlung wieder einige neue Zusätze zu den von ihm in der Wissenschaft eingeführten Neuerungen gefügt, nämlich 1) eine Aenderung in der analytischen Methode, die darin besteht, solche Verbindungen, die sich zwar mit kohlensaurem Kali zersetzen lassen, nicht mit diesem, sondern mit Kalihydrat zu schmelzen, wovon er bei dieser Analyse ein Beispiel gegeben hat; 2) bei Aufstellung der Formeln, als isomorph oder einander ersetzend, Oxyde mit einer ungleichen Anzahl von Sauerstoffatomen zusammenzustellen, was gewiſs bequem ist, wenn sich die Formel nicht auf andere Weise zusammenpassen läſst, und 3) eine neue Bezeichnungsmethode, die darin besteht, daſs man mit einer Zahl über dem Radical die Oxydationsstufe aus-

*) Kastner's Archiv. X. 292.

drückt, in Folge dessen in der angeführten Formel $2\dot{\dot{F}}e$ 2 Atome Eisenoxydul bedeutet, was z. B. für 2 Atome von einem basischen Eisenoxydul-Silicat $2\dot{\dot{F}}^2 S$ gibt, — gewiſs eine mit Zahlen decorirte Formel.

Ilmenit.

Unter dem Namen *Ilmenit* hat Kupffer ein vom Ilmensee in Sibirien herstammendes Mineral beschrieben, und seine Krystallform genau gemessen *). G. Rose hat ebenfalls die Form dieses Minerals untersucht **), aber mit anderen Resultaten, und hat zugleich gezeigt, daſs dieses Mineral krystallisirtes Titaneisen ist ***).

Weiſses Eisenmineral mit Wasser.

Lassaigne †) hat ein weiſses Eisenmineral von Tinzen in Graubünden untersucht. Es bildet weiſse, etwas in's Gelbe ziehende, rhomboëdrische Krystalle, und besteht aus kohlensaurem Kalk 47,46, kohlensaurer Talkerde 19,33, kohlensaurem Eisenoxydul 11,08, und Wasser 22,13. Der Wassergehalt ist hierbei das Merkwürdigste, denn es ist nicht bekannt, daſs eines von diesen kohlensauren Salzen, die rhomboëdrisch

*) Kastner's Archiv. X. 1.

**) Poggend. Annal. IX. 286.

***) Kupffer erwähnt in der angeführten Abhandlung noch eines anderen, ebenfalls vom Mineralienhändler Menge aus Sibirien mitgebrachten Minerals, welches sich vor'm Löthrohr wie Gadolinit verhalte, ungeachtet es in seiner Form davon abweiche. Dieses Mineral, von dem mir sowohl Prof. Kupffer in Kasan, als auch Prof. Engelhardt in Dorpat Exemplare mitzutheilen die Güte hatten, ist kein Gadolinit, sondern ein ganz neues, worin Titansäure der electronegative Bestandtheil, und die Base eine von den Erden zu sein scheint, die mit Borax ein unklares Glas geben.

†) Annales de Ch. et Ph. XXXV. 93.

drisch krystallisirt sind, Wasser enthalte. Lassaigne findet es zusammengesetzt aus

$$\dot{Fe}\ddot{C} + 3\dot{Mg}\ddot{C} + 5\dot{Ca}\ddot{C} + 13\dot{H}.$$

Eisenhaltige Talkspathe.

Stromeyer *) hat vier verschiedene Talkspathe untersucht, und sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Fassa in Tyrol.	Zillerthal, roth. Kopf.	St. Gotthardt.	Hall in Tyrol.
Kohlensaure Talkerde	82,89	84,79	87,56	89,70
Kohlensaures Eisenoxydul	16,97	13,82	10,52	8,02
Kohlensaures Manganoxydul	0,78	0,69	0,99	2,44

Der letztere enthielt 0,11 eingemengte Kohle, wovon seine schwarze Farbe herrührte.

Magnus **) hat dasselbe Mineral von Pfitsch in Tyrol untersucht, und darin kohlensaure Talkerde 82,91, kohlensaures Eisenoxydul 15,59, und kohlensaures Manganoxydul 1,19 gefunden. Uebergeht man den Mangangehalt, so besteht es gerade aus 2 At. Eisensalz und 7 At. Talkerdesalz.

Kohlensaures Eisenoxydul, Manganoxydul.

Magnus hat auch den Spatheisenstein von Ehrenfriedersdorff untersucht; er bestand aus kohlensaurem Eisenoxydul 59,99 und kohlensaurem Manganoxydul 40,66, oder $2\dot{Mn}\ddot{C} + 3\dot{Fe}\ddot{C}$.

Magnesia alba.

Bei Hoboken (New Jersey), in Nordamerika, kommt kohlensaure Magnesia als ein weifses, pulverförmiges Mineral vor. Es ist von Graf Trolle-Wachtmeister ***) untersucht worden, der es zusammengesetzt fand aus: Talkerde 42,41, Koh-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XVI. 219.

**) Poggend. Ann. X. 145.

***) K. V. Acad. Handl. 1827. p. 17.

lensäure 36,82, Wasser 18,53, Kieselerde 0,57, Eisenoxyd 0,27, unlöslicher, pulverförmiger Bergart 1,39, was, mit Abzug der fremden Einmengungen, ganz mit der Zusammensetzung der Magnesia alba übereinkommt, d. h. $\dot{M}g\dot{\dot{H}}^4 + 3\dot{M}g\ddot{C}$.

Gay-Lussit. W. Philipps *) hat Winkelmessungen über die Krystallform des Gay-Lussits angestellt, und sie anders, als sie Cordier angegeben hat (Jahresbericht 1828., pag. 178.), gefunden.

Limonit. Wiegemann hat zu beweisen gesucht, daſs das in den Torfmooren zuweilen vorkommende erdförmige, phosphorsäurehaltige Eisenerz, das Limonit genannt worden ist, eine Verbindung von Humus mit Eisenoxydul und zugleich phosphorsaurem Eisenoxydul enthalte, und hat von solchen Limoniten zwei Analysen mitgetheilt **). Der eine war ein gewöhnliches Sumpferz, von Hagenbruche bei Braunschweig, welches 66 Eisenoxydul, 7 Phosphorsäure, 14 Humus und 13 Wasser enthielt; das andere war erdförmiges, blaues phosphorsaures Eisenoxyd und bestand aus 42 Eisenoxydul, 28 Phosphorsäure, 4 Humus und 26 Wasser. — Wie man auch die in diesen Eisenerzen befindliche Torfsubstanz betrachten mag, so ist es doch ziemlich sicher, daſs in dem ersteren von diesen Erzen das angegebene Eisenoxydul darin dem gröſsten Theil nach als Oxyd enthalten sein muſs, da in allen basischen wasserhaltigen Eisensalzen der Ueberschuſs an Oxyd sich immer oxydirt, und von dem blauen Eisensalz weiſs man, daſs ein groſser Theil der Basis darin als Oxyd enthalten ist.

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 263.

**) Kastner's Archiv. XII. 415.

Phosphorsaures Eisenoxydul.

Auf dem Besitsthum Wendalen in Heda Kirchspiel (in Härjedalen) hat man in einem Moor, etwas unter der Oberfläche, eine sehr bedeutende Schicht von erdförmigem, phosphorsaurem Eisenoxydul gefunden. Es ist ganz weiſs, wenn es herausgenommen wird, wird aber in der Luft recht schön blau, und ist deshalb schon von den Leuten als Farbe zum Anstreichen gebraucht worden.

Phosphorsaures Blei.

Vernon *) hat gefunden, daſs das orangefarbene phosphorsaure Blei, von Wanlockhead in England, 1,2 Procent chromsaures Bleioxyd enthält.

Türkis.

In Schlesien hat man, unweit Jordansmühle bei Steine, Türkis in einem Kieselschiefer gefunden. Er ist von John analysirt worden **), nach welchem er aus Thonerde 44,5, Phosphorsäure 30,90, Kupferoxyd 3,75, Eisenoxydul 1,8 und Wasser 19,0 besteht. Dieses Resultat stimmt mit keinen bestimmten Verhältnissen überein.

Wagnerit.

Levy hat die Krystallform der natürlichen phosphorsauren Talkerde (des Wagnerits) bestimmt; ich muſs hinsichtlich der Resultate auf die Abhandlung verweisen ***).

Apatit.

Nachdem es durch die Untersuchungen von Wöhler (Jahresbericht 1827., pag. 219.) bekannt geworden war, daſs das natürliche phosphorsaure Blei nicht reines basisches phosphorsaurse Bleioxyd, sondern eine Verbindung von $\dot{P}Cl + 3\dot{P}b^3\ddot{\dot{P}}$ ist, wurde es höchst wahrscheinlich, daſs auch der Apatit, dessen Krystallform ganz

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 321.

**) Bullet. univers. 1827. Scienc. nat. p. 440.

***) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 133.

mit der der Bleiverbindung übereinstimmt, eine analoge Zusammensetzung haben werde. Eine ausführliche Untersuchung ist nun hierüber von Gustav Rose *) angestellt worden, welcher, durch die Analyse von Apatitkrystallen von nicht weniger als acht verschiedenen Fundorten, fand, dafs auch der Apatit eine analoge Verbindung von einem basischen phosphorsauren Kalksalz mit nicht allein Chlorcalcium, sondern auch Fluorcalcium ist. Letzteres ist oft, gegen ersteres, in überwiegender Menge vorhanden, so dafs in demjenigen, welcher die gröfste Menge Chlor enthielt (von Snarum in Norwegen) der Chlorapatit 40,3, und der Fluorapatit 59,7 vom Gewicht des ganzen Apatits ausmachte. Da sich das Fluor in mehreren seiner Verbindungen mit Chlor isomorph gezeigt hat, so ist dieser Umstand leicht zu erklären. Die meisten Apatite sind $CaF + 3\dot{C}a^3\ddot{\ddot{P}}$, mit geringem Chlorgehalt, aber die allen gemeinschaftliche Formel ist $\left.\begin{matrix}CaF\\CaCl\end{matrix}\right\} + 3\dot{C}a^3\ddot{\ddot{P}}$.

Polyhalit. Haidinger **) hat den Polyhalit in plattgedrückten, sechsseitigen Prismen krystallisirt gefunden; diese Krystalle sind noch keiner Analyse unterworfen worden, die ohne Zweifel einen bestimmteren Begriff von der Zusammensetzung dieses Minerals geben würde, als durch die Analyse der gemengten strahligen Masse erhalten werden konnte.

Misy. Du Menil ***) hat ein am Rammelsberg auf dem Harz vorkommendes, daselbst Misy ge-

*) Poggend. Annal. IX. 185.

**) A. a. O. XI. 466.

***) Kastner's Archiv. XI. 488.

nanntes Salz untersucht, und es zusammengesetzt gefunden aus: schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydul (worin er eine eigene Oxydationsstufe des Eisens annimmt, und es daher Eisenmitteloxydsulphat nennt) 42,53, schwefelsaurem Manganoxydul 3,42, schwefelsaurem Kupferoxyd 3,11, schwefelsaurem Zinkoxyd 5,98, schwefelsaurer Thonerde 5,41, Wasser (Verlust mit eingerechnet) 39,55.

Kalkschwerspath.

Nach Breithaupt *) ist der bei Freiberg vorkommende, sogenannte krummschaalige Schwerspath, der ein geringeres spec. Gewicht als der gewöhnliche hat, =4,0:4,3, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Baryt; er nennt denselben *Kalkschwerspath.*

Leuchtender Flufsspath.

Bekanntlich hat der Flufsspath von Nertschinsk in Sibirien (der Chlorophan) die Eigenschaft, beim gelinden Erwärmen zu leuchten; seitdem hat man aber von Adontschelon in Sibirien einen Flufsspath erhalten, der, so lange er am Tage dem freien Zutritt des Tageslichts ausgesetzt ist, bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln zu leuchten fortfährt **). Als er eine Woche lang vor'm Zutritt des Lichtes bewahrt gelegen hatte, leuchtete er nicht mehr. Bei 0° ist das Licht schwach oder ganz mangelnd, aber darüber leuchtet es so stark, dafs sich dadurch bei +20° in Entfernung von einigen Linien Buchstaben erkennen lassen; in warmem Wasser leuchtet er noch stärker, und bei +300° so stark, dafs man in einer Entfernung von 7½ Zoll lesen kann, aber dann leuchtet er bei gewöhnlicher Temperatur

*) Poggend. Annal. IX. 497.

**) Quaterly Journal of Science XX. S. I. 232.

schwächen; jedoch stellt sich dieses stärkere Leuchtvermögen wieder ein, wenn man ihn einige Zeit lang dem Sonnenlicht aussetzt. Diese Versuche sind von Becquerel angestellt worden. Nach Marx *) bildet dieser Flufsspath reguläre dodecaëdrische Krystalle mit abgestumpften Kanten und Ecken.

Jodsilber.

Nöggerath **) hat eine nähere Beschreibung vom Jodsilber gegeben. Es kommt in dünnen Platten vor, die in einer serpentinartigen Gebirgsart feine Spalten auszufüllen scheinen; es hat Fettglanz, ist perlgrau, durchscheinend, gibt einen glänzenden Strich, ist weich, wie Talk, und stark biegsam, und hat grofse Aehnlichkeit mit dem Hornsilber.

Ammoniak in Mineralien.

Zu dem, was ich oben, pag. 115., über die Gegenwart des Ammoniaks in natürlichem Eisenoxyd gesagt habe, will ich noch eine Beobachtung von Bonis ***) fügen, nach welchem der Thongeruch mehrerer Mineralien von einer, in ihren Poren condensirten Portion Ammoniak herrührt. Er fand, dafs wenn sie, nach dem Befeuchten mit etwas kaustischem Kali, unter ein geröthetes Lackmuspapier gelegt wurden, dieses nach einiger Zeit blau wurde, und um so eher, je stärker das Mineral den Thongeruch hatte.

Fluor in Mineralien.

Breithaupt †) hat angegeben, dafs er, in Gesellschaft mit Harcort, in allen zu seinem Feldspath-Genus gehörenden Mineralien, nämlich Periklin, Petalit, Tetartin, Orthoklas, Oligoklas,

---

*) Jahrb. d. Ch. und Ph. XXI. 239.

**) A. a. O. p. 363.

***) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 333.

†) Poggend. Ann. IX. 179.

Porzellanit, Labrador und Anorthit, Flussäure gefunden habe, und dass sie sich darin auf die gewöhnliche Weise vor dem Löthrohr entdecken lasse.

Meteorstein.

Laugier *) hat einen Meteorstein analysirt, der den 15. Jan. 1824 in Ferrara niedergefallen war. Er fand darin Kieselerde 43,75, Eisenoxyd 43, Talkerde 16, Chromoxyd 1,5, Nickeloxyd 1,25, Schwefel 1. Ueberschuss 4,5, der Sauerstoff, den das Eisen bei der Analyse aufgenommen hatte.

Steine als Hagelkörner.

Im Jahresbericht 1827., pag. 72., erwähnte ich eines bei Sterlitamäk, im Orenburgschen Gouvernement in Russland, gefallenen Hagels, der kleine Krystalle von einem Mineral einschloss. Diese sind von Neljubin **) analysirt worden, welcher sie aus Eisenoxyd 70,0, Manganoxyd 7,5, Talkerde 6,25, Thonerde 3,75, Kieselerde 7,5 und Schwefel zusammengesetzt fand (Verlust 5,0). Bei näherer Betrachtung der analytischen Methode sieht man, dass diese Analyse nicht zuverlässig sein kann, und so viel sich aus der Beschreibung, verglichen mit dem analytischen Resultat, beurtheilen läfst, scheint dieses Mineral aus kleinen Krystallen von einem verwitterten Schwefelkies, ähnlich dem goldführenden, bestanden zu haben.

Bernstein.

Bei einigen über den Bernstein angestellten Versuchen fand ich ***), dass dieses fossile Harz, außer seinem, in allen dasselbe nicht zersetzenden Flüssigkeiten unlöslichen Bitumen, zwei Harze, ein flüchtiges Oel und Bernsteinsäure enthält, die mit Aether und Alkohol ausziehbar sind.

---

*) Annal. de Ch. et Ph. XXXIV. 139.

**) Kastner's Archiv. X. 378.

***) K. Vet. Acad. Handl. 1827. p. 40.

Fein geriebener Bernstein gibt, wie schon Heyer beobachtete, bei der Behandlung mit Aether eine blaſsgelbe Lösung. Mit Wasser destillirt, hinterläſst diese auf dem Wasser ein blaſsgelbes, weiches, stark nach Rosmarin- und Pfeffermünzöl riechendes Harz, welches ein, vielleicht in seinem ursprünglichen Zustand wenig veränderter, natürlicher Balsam zu sein scheint. Wird dieses weiche Harz in einer Retorte mit Wasser gekocht, so geht sein riechendes Oel mit dem Wasser über, und das Harz bleibt nach dem Erkalten gelb, unklar und spröde, aber noch riechend zurück. Das übergegangene Wasser enthält einige Oeltropfen. Das in der Retorte zurückbleibende Wasser enthält Bernsteinsäure aufgelöst, die beim Erkalten krystallisirt. Das Harz besteht aus zweien, die sich durch Auflösung in kochendem Alkohol trennen lassen, bei dessen Erkalten das eine sich niederschlägt, und beim freiwilligen Verdunsten noch vollständiger absetzt, worauf zuletzt das andere allein zurückbleibt. Das erstere ist weiſs, pulverförmig, das letztere klar, gelb, und hält hartnäckig eine Portion vom flüchtigen Oel zurück. Beide verbinden sich mit Alkali, lösen sich aber in der Flüssigkeit, so lange sie überschüssiges Alkali enthält, nicht auf.

Bergtalg.

Bei Uznach, nahe bei St. Gallen in der Schweitz, hat man in einem Braunkohlenlager einen sehr schön krystallisirten Bergtalg gefunden, der von Stromeyer untersucht *) und dem Obersten v. Scherer zu Ehren *Schererit* genannt worden ist. Er hat die allgemeinen Hauptcharactere des Bergtalgs, ist farblos, krystallinisch,

*) Kastner's Archiv. X. 118.

schmilzt bei + 45° zu einem ölartigen Liquidum, und wird beim Erstarren wieder krystallinisch. Er läfst sich unverändert überdestilliren, ist brennbar und verbrennt mit klarer Flamme ohne Rückstand. Er ist im Wasser unauflöslich, auflöslich in Alkohol und Aether, und verbindet sich weder mit Alkali noch verdünnten Säuren. Stromeyer vermuthete zwischen diesem Mineral und dem Naphthalin einige Aehnlichkeit, welches letztere er aber nicht selbst zu sehen Gelegenheit hatte. Da ich der Güte des Herrn v. Scherer eine Stufe von diesem Mineral verdanke und es mit dem Naphthalin vergleichen konnte, so kann ich bezeugen, dafs zwischen beiden keine solche Aehnlichkeit statt findet, dafs man diesen Bergtalg, nach dem Vorschlage v. Scheerer's, natürliches Naphthalin nennen könnte. Dagegen verhält es sich, mit unbedeutenden Abweichungen, wie Conybeare's Hatchetin, welches ebenfalls ein Bergtalg ist.

Salpetersäure im Regenwasser.

Zimmermann (früher Professor in Giefsen) hatte eine grofse Menge Regenwasser untersucht, und glaubte darin mehrere feste Stoffe, z. B. Kalk, Eisenoxyd, Chlorkalium, aber kein Chlornatrium, gefunden zu haben. Sein Nachfolger Liebig, dem die Wissenschaft seit einem sehr kurzen Zeitraum eine Menge wichtiger Entdeckungen zu verdanken hat, setzte diese Versuche fort, aber mit Resultaten, die in Beziehung auf jene Angabe ganz negativ ausfielen. Dagegen fand er, dafs ein durch Verdunsten von einem Regenwasser erhaltener, organischer Rückstand beim Erhitzen Zeichen einer schwachen Detonation, wie von einem eingemengten salpetersauren Salz, gab. Dieses Regenwasser war bei einem Gewitter gefallen. Bei näherer Untersuchung fand er, dafs

in allem, während eines Gewitters gefallenen Regenwasser Salpetersäure enthalten sei, und zwar meistens gesättigt mit Kalk und Ammoniak. Unter 17 Gewitterregen, die untersucht wurden, fehlte die Salpetersäure nicht in einem einzigen; und von 60 anderen Arten Regenwassers fanden sich nur in zwei Spuren davon. Da man weiss, dass schon im Kleinen der electrische Funke in feuchter Luft Salpetersäure erzeugt, so ist jene Erscheinung leicht erklärt, und es muss also jeder Blitz eine nicht unbedeutende Portion Salpetersäure erzeugen.

Entstehung der Mineralquellen

Die Versuche von Struve, um darzuthun, auf welche Art die böhmischen Mineralwasser mit den, in ihnen enthaltenen Stoffen versehen werden (Jahresb. 1828. pag. 207.), sind von Müller, zwar nicht durch Versuche, sondern durch theoretische Ansichten bestritten worden *). Müller hat daselbst eine Idee über die Bildung der Mineralwasser gegeben, die, wenn sie auch nicht aufklärend, doch für den Leser unterhaltend ist. Er sagt: „Die Darstellung der von Steffens gegebenen Erklärung der Entstehung der Salz- und Mineralquellen aus galvanisch-electrischen Prozessen, die zwischen gewissen heterogenen Gebirgsschichten durch Feuchtigkeit vermittelt werden, und aus den Wechselfunctionen, die zwischen Erde und Atmosphäre statt finden, führte von selbst zu der dritten, mit vielen Thatsachen unterstützten Ansicht, wonach in der Erde, als dem Grundorgane alles Lebendigen, an einzelnen Stellen, wie in einzelnen Organen der vegetabilischen und animalischen Individuen, die Intensität ihrer

*) Kastner's Archiv. X. 320.

Thätigkeit, d. h. ihre Wärme, vorzugsweise grofs ist, und wonach, in ihr durch dynamische und nicht durch blofs chemische Prozesse in eben der Art nach einem bestimmten Typus und Zustand ihres Wesens die verschiedentlich modificirten Wässer oder Quellen entstehen dürften, wie in den Pflanzen und Thieren, die zu ihrem Wesen und jedesmaligen Zustande gehörigen Säfte und Flüssigkeiten verschiedener Art gebildet werden." Man mufs zugeben, dafs unsere Erde dann mit vielen Nieren versehen ist.

Untersuchungen über Mineralwasser.

Im Laufe des verflossenen Jahres ist eine grofse Anzahl von Untersuchungen über Mineralwasser publicirt worden; ich glaube davon nur die hauptsächlichsten hier anführen zu müssen, und verweise hinsichtlich ihrer Resultate auf die Abhandlungen.

Dr. Wetzler's Bemerkungen, über das Vorkommen natronhaltiger Wässer, enthalten eigentlich Anführungen von Beweisen gegen die von mir in meiner Abhandlung über das Carlsbader Wasser versuchte Vermuthung, dafs kohlensäurehaltige natronhaltige Wässer, wohl überall wo sie vorkommen, mit vulkanischem Terrain im Zusammenhang stehen, wofür nachher Bischof so sprechende Thatsachen gesammelt hat. Kastner's Archiv X. 322. XI. 126.

Derselbe, Vermischte Bemerkungen über die wichtigsten Heilquellen in Böhmen. A. a. O. p. 354.

Kaiser, über die Sauerquellen Graubünden's, den Werth der Mineralquellen und ihrer chemischen Analyse. A. a. O. p. 329.

Derselbe, über das Wirkende in und bei der Therme zu Pfäfers, im Canton St. Gallen.

Ein warmes Quellwasser, welches 0,0004 seines Gewichts von den im Wasser gewöhnlich vorkommenden Salzen enthält. A. a. O. p. 357.

Kastner, Anmerkungen zu der vorhergehenden Abh. A. a. O. p. 368.

Puvis, über das warme Wasser zu Bourbon-Lancy, Dept. Saone et Loire. Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 282.

Boullay und Henry d. ä., Analyse des Wassers zu St. Nectaire. Journal de Pharm. XIII. 87.

Anglada hat gezeigt, daſs nach Verlauf von 60 Jahren die Temperatur der warmen hepatischen Quellen in den östlichen Pyrenäen mehr oder weniger abgenommen habe. Chevallier dagegen hat die Bemerkung gemacht, daſs die Temperatur der Quelle Chaudes-Aigues in Cantal von + 60°, wie sie Bosc fand, bis + 80°, die sie nun hat, zugenommen habe. A. a. O. p. 451.

Henry d. ä., über die Bildung eines hepatischen Wassers. Bei *Billazai* (Dept. des deux Sevres) kommt ein nicht hepatisches Wasser vor, welches bei seiner Ansammlung in einem Bassin hepatisch wird, und als solches zu Bädern gebraucht wird. Henry hat zu zeigen gesucht, daſs dieſs von der Reduction der darin enthaltenen schwefelsauren Salze zu Sulphureten durch eingemengte organische Stoffe bewirkt werde. A. a. O. p. 493.

Blachet und Lecanu fanden auf den Wandungen in einem Baderaum über dem warmen Wasser bei San Germano, unweit Neapel, eine 2 bis 3 Zoll dicke abgesetzte Kruste, die aus Flocken und feinen Nadeln von Kali- und Ammoniak-Alaun bestand, den sie aus den Däm-

pfen des Bades ableiten, was jedoch wohl schwerlich richtig sein möchte. A. a. O. p. 419.

Bischof hat das Lamscheider Mineralwasser untersucht. Es ist ein stark kohlensäurehaltiges Natronwasser, welches in einer Gegend vorkommt, in deren näherer Umgebung man keine vulkanische Ueberreste findet; das Wasser selbst kommt aus einer Uebergangsgebirgsart hervor. Bischof macht darauf aufmerksam, dafs solche Wasser überall da gebildet werden konnten, wo Kohlensäure, von einem hohen Druck unterstützt, die Auflösung bewirken könne, wozu nicht immer die Mitwirkung vulkanischer Gebirgsarten nothwendig sei, wiewohl dieses Phänomen gewifs am allgemeinsten in ihrer Nähe statt finde. Jahresb. der Ch. u. Ph. XXI. 116.

Wasser vom Gesundbrunnen zu Ronneby.

Ich hatte Gelegenheit, in Gesellschaft von Graf Wachtmeister, das Wasser vom Gesundbrunnen zu Ronneby zu untersuchen *); in 1000 Th. dieses Wassers waren enthalten:

Schwefelsaures Eisenoxydul	1,0686
— Zinkoxyd	0,0133
— Manganoxydul	0,0260
Schwefelsaure Kalkerde	0,3705
— Talkerde	0,1716
Ammoniak-Alaun	0,2126
Natron-Alaun	0,4790
Kali-Alaun	0,0433
Chloraluminium	0,0230
Kieselerde	0,1150
	2,5230.

Das specifische Gewicht des Wassers ist 1002,550. Es hat wegen seiner Heilkraft grofsen

*) K. Vet. Acad. Handl. 1827. p. 29.

Ruf. Der Zufall hatte eine Flasche von dem alaunhaltigen, von Marcet analysirten, Wasser von der Insel Wight in meine Hände geführt. Sein spec. Gewicht ist 1007,5. Es ist also viel reicher an Salzen, enthält gleichwohl keine Spur von Kali- oder Ammoniak-Alaun, sondern nur Natron-Alaun, nebst Vitriol, Gyps und Bittersalz.

Wasser vom Flusse Sagis.

Hefs hat das Wasser aus dem Flufs Sagis untersucht, der durch die Kirkisischen Steppen zwischen dem See Aral und dem Caspischen Meer fliefst. In 1000 Th. waren 85,9 Th. fester Stoffe enthalten, nämlich Kochsalz 70,598, Chlormagnesium 3,941, Chlorcalcium 4,511, schwefelsaures Natron 6,84. Das gleichzeitige Zusammenvorkommen der beiden letzteren ist nicht wohl einzusehen.

Wasser vom todten Meere.

Das Wasser aus dem todten Meere ist von jeher wegen seines bedeutenden Salzgehaltes merkwürdig gewesen, und deshalb von Mehreren untersucht worden. C. G. Gmelin *) ist der letzte, welcher dasselbe untersucht hat, und zwar mit gröfserer Genauigkeit, als alle seine Vorgänger. Das spec. Gewicht dieses Wassers bei +16°,5 ist 1,21223. Fast eben so fand es auch Marcet 20 Jahre früher. Es enthält in 100 Gewichtstheilen: Wasser 75,4602, Chlorcalcium 3,2141, Chlormagnesium 11,7734, Brommagnesium 0,4393, Kochsalz 7,0777, Chlorkalium 1,6738, Chloraluminium 0,0896, Chlormangan 0,2117, Salmiak 0,0075, schwefelsauren Kalk 0,0527, zusammen 24,5398 feste Bestandtheile.

*) Naturwissenschaftliche Abhandl. I. 333. Tübingen 1827.

Pflanzenchemie.

Temperatur der Pflanzen.

Die über die innere Temperatur der Pflanzen angestellten Versuche haben erwiesen, daſs, mit Ausnahme einiger Fälle während einer gewissen Vegetationsperiode bei einer und der anderen Pflanze, ihre Temperatur gänzlich von der der umgebenden Luft abhängt, daſs aber gröſsere Bäume selten dieselbe Temperatur wie die Luft haben, aus dem Grunde, weil sie, wegen ihres schlechten Wärmeleitungs-Vermögens, nicht eben so schnell, wie die Luft, ihre innere Temperatur verändern können. Schübler *) hat dieses Resultat älterer Untersuchungen durch erneuerte Versuche bestätigt. So sind die Bäume, bei Sonnenaufgang, wo die Luft immer am kältesten ist, inwendig wärmer als die Luft, und gleich nach Mittag, wo die Lufttemperatur am höchsten ist, kälter. Ungleiche Baumspecies zeigen keinen Unterschied, selbst zwischen ausgetrockneten und lebenden Bäumen ist in dieser Hinsicht keine bemerkenswerthe Verschiedenheit zu sehen. Schübler hat bei einer lange anhaltenden Kälte die Temperatur in lebenden Bäumen bis zu —15° gesunken beobachtet, ohne daſs nachher der Baum dadurch gelitten hätte.

---

*) Poggend. Annalen X. 581.

Wirkung der Gifte auf das Pflanzenleben.

Schübler und Zeller *) haben die von Fr. Marcet (Jahresb. 1827., p. 239.) über die Wirkung der Gifte auf die Pflanzen angestellten Versuche weiter ausgeführt und bestätigt. Sie beobachteten dabei die Wirkungen dieser Gifte, wenn sie lange in kleineren Dosen angewendet wurden; da aber die Resultate ihrer Versuche eigentlich mehr im Bereiche der Pflanzenphysiologie, als dem der Pflanzenchemie liegen, so begnüge ich mich damit, derselben hier nur erwähnt zu haben.

Wirkung der Gase auf das Pflanzenleben.

Turner und Christison **) haben versucht, die Pflanzen in Gemengen von atmosphärischer Luft und anderen fremden Gasen vegetiren zu lassen. Sie fanden dabei, dafs alle letzteren einen schädlichen Einflufs ausüben. Nur $\frac{1}{10000}$ Schweflichtsäuregas, der Luft, worin eine Pflanze gelassen wurde, beigemengt, hatte schon nach 24 Stunden ihre schädlichen Wirkungen gezeigt, und $\frac{1}{2}$ Procent von diesem Gase in der Luft tödtete die Pflanze schon nach $2\frac{1}{2}$ Stunde Diefs setzt jedoch einen fortdauernden Einflufs voraus; denn wir finden z. B., dafs in der Nähe der Fahluner Grube, wo bei dem Rösten der Erze eine ungeheure Menge von schweflichtsaurem Gas entwickelt wird, Pflanzen gedeihen, und da, wo sich Dammerde findet, Gras wächst. — Salzsäuregas wirkt auf dieselbe Art zerstörend, ist jedoch in gröfserer Menge, als das vorhergehende, nöthig; Chlor und salpetrichte Säure wirken noch langsamer; Schwefelwasserstoffgas zeigt die eigenthüm-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 54.

**) Kastner's Archiv XII. 296.

thümliche Wirkung, dass die Blätter von dem Blattstiele an zu verwelken anfangen, während diess in den sauren Gasen an den Blattspitzen anfängt; aber das Schwefelwasserstoffgas zeigt diese Wirkung nicht eher, als bis die Luft 10 Procent davon enthält. Ammoniakgas wirkt auf gleiche Weise. Cyangas ist für das Pflanzenleben sehr giftig; $\frac{7}{1000}$ davon in der Luft, zeigten schon in 12 Stunden den schädlichen Einfluss. Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas und Stickstoffoxydulgas zeigen keine merkbare Wirkung.

Wirkung der Blausäure.

Goeppert *) hat über die Wirkung der Blausäure auf das Pflanzenleben Versuche angestellt und gefunden, dass sie in allen Formen, als Gas, als Auflösung in Wasser, in Oel etc., dieselben tödtet; er fand aber auch, dass Ammoniak, schwefelsaures Cinchonin und Chinin, Schwefelblausäure und das über Cruciferen destillirte Wasser dieselben Wirkungen hervorbrachten.

Elementaranalysen verschiedener Pflanzenstoffe

Fr. Marcet **) hat verschiedene Pflanzenstoffe analysirt. *Stärkegummi:* Kohlenstoff 35,7, Sauerstoff 58,1, Wasserstoff 6,2. *Stärke aus Malz:* Kohlenstoff 41,6, Sauerstoff 51,8, Wasserstoff 6,6. Diess weicht so wenig von gewöhnlicher Stärke ab, dass der Unterschied wohl ein Beobachtungsfehler ist. *Hordein:* Kohlenstoff 44,2, Sauerstoff 47,6, Wasserstoff 6,4, Stickstoff 1,8. Diess stimmt mit der Annahme wohl überein, dass das Hordein ein nicht leicht trennbares Gemenge von Kleie, Stärke und Kleber ist. *Kleber:* Kohlenstoff 55,7, Sauerstoff 22, Wasserstoff 7,8,

*) De acidi hydrocyanici vi in plantas commentatio. Vratislaviae 1827.

**) Annales de Ch. et Ph. XXXVI. 27.

Stickstoff 14,5. Marcet führt an, dafs der durch Alkohol aus dem Kleber ausgezogene Pflanzenleim dieselbe Zusammensetzung habe. *Ferment:* Kohlenstoff 30,5, Sauerstoff 57,4, Wasserstoff 4,5, Stickstoff 7,6. Untersuchungen der Art mangelt ein grofser Theil von dem wissenschaftlichen Werth, den sie haben könnten, dadurch, dafs sie nicht mit absolut reinen und isolirten Materialien angestellt wurden.

Eigene Zusammensetzung der Nahrungsstoffe.

Prout *) hat zu zeigen gesucht, dafs die zu Nahrungsmitteln dienenden Bestandtheile des Pflanzenreichs so zusammengesetzt seien, dafs Wasserstoff und Sauerstoff darin in derselben Proportion wie im Wasser enthalten sind, dafs man sie also als aus Wasser und Kohlenstoff zusammengesetzt betrachten könnte. Er verbrennt dieselben mit Kupferoxyd in einem Apparat, der zugleich ein bestimmtes Volum Sauerstoffgas enthält, und so eingerichtet ist, dafs nachher das Sauerstoffgas über das Kupferoxyd hin- und hergeleitet werden kann, so dafs alles verbrannt und das Kupfer in Oxyd verwandelt wird. Das Endresultat davon ist dasselbe, als wenn die Verbrennung in blofsem Sauerstoffgas geschehen wäre, und wenn daher der Apparat wieder dieselbe Temperatur, die er vor dem Versuche hatte, angenommen hat, so ist das Volum des Gases unverändert, weil es sich nur in Kohlensäuregas umgewandelt hat. Enthielt die verbrannte Substanz Wasserstoff im Ueberschufs, so entsteht eine Zusammenziehung, enthielt sie Sauerstoff im Ueberschufs, eine Ausdehnung des Gases. Folgendes ist das Zahlen-Resultat seiner Versuche:

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 366.

	Kohlenstoff	Wasser	Sauerstoff
Rohrzucker.	42,85	57,15	
Honigzucker.	36,36	63,64	
Waizenstärke.	44,0	56,0	
Stärke von Arrowroot.	44,4	55,6	
Weide.	50	50	
Buxbaum.	49,8	50,2	
Milchzucker.	40	60	
Mannazucker.	38,7	61,3	
Arab. Gummi.	41,4	58,6	
Essigsäure.	47,05	52,95	
Oxalsäure.	19,04	42,85	38,11
Citronensäure.	34,28	42,85	22,87
Weinsäure.	32	36	32
Aepfelsäure.	40,68	45,76	13,56
Schleimsäure	33,33	44,44	22,22

Bei vielen von diesen Analysen ist das Wasser nicht abgeschieden worden, wie z. B. bei der Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure. Der Kohlenstoffgehalt der Aepfelsäure weicht gar zu sehr von dem von Frommherz (Jahresbericht 1828., pag. 213.) angegebenen Resultat ab.

Untersuchungen von dieser Art sind von grosser Wichtigkeit und verdienen alle Aufmerksam-

keit, aber ihr Resultat mufs nicht sogleich als richtig angenommen werden; denn derjenige, welcher durch Untersuchungen eine Idee zu beweisen sucht, kann in den Verdacht kommen, nicht mit derselben Aufmerksamkeit, wie er sie auf die für seine Idee sprechenden Umstände verwendet, alle diejenigen zu umfassen, welche seiner Idee entgegen sind. Es müssen daher prüfende Versuche von Anderen abgewartet werden, die mit Sicherheit entscheiden, ob z. B. bei dem Gebrauche von Prout's Instrument und Methode die Möglichkeit, das Kupferoxyd wieder zu oxydiren, so bestimmt ist, und das Volum des Gases sich so genau messen läfst, dafs kleine Quantitäten von Wasserstoff im Ueberschufs, z. B. ein oder einige Atome, wenn die Substanz viele Atome von jedem Element enthält, ohne alle Zweideutigkeit durch die Volum-Veränderung beobachtet werden können, so dafs keine Schwierigkeiten hinsichtlich der Gleichheit der Temperatur, des Drucks und des Feuchtigkeitszustandes des Gases vor und nach der Operation, der Ungleichheit in dem Vermögen des Kupferoxyds, gasförmige Stoffe zu condensiren, vor und nach dem Glühen, u. dergl. dabei entstehen können. Prout gibt an, dafs seine Beobachtungsfehler nicht gröfser als zwischen 1 und 3 auf 500—800 Volumtheile gewesen seien.

Pflanzensäuren. Citronensäure.

Wenn man, nach Martius *), den Citronensaft mit Eiweifs versetzt und erhitzt, darauf filtrirt und mit kohlensaurem Kalk sättigt, so erhält man farblose Citronensäure.

Tilloy hat folgende Bereitungsmethode der

*) Kastner's Archiv. X. 486.

**) Journ. de Pharm. XIII. 306.

Citronensäure aus Stachelbeeren und Johannisbeeren angegeben: 100 Pfund Johannisbeeren werden zerquetscht, an einem warmen Orte mit Hefe in Gährung versetzt, nach beendigter Gährung ausgepreſst, der Spiritus, wenn man will, abdestillirt, und, nachdem die Hälfte verdunstet ist, die rückständige, von Neuem geseihte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Der citronensaure Kalk wird ausgewaschen und darauf auf die gewöhnliche Weise durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; die erhaltene Säure wird bis zur Hälfte eingedampft, und wieder mit kohlensaurem Kalk ausgefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, von Neuem durch Schwefelsäure zersetzt, die Auflösung mit Blutlaugenkohle behandelt und darauf bei einer Temperatur von $+25^{\circ}$ zum krystallisiren abgedampft. Die Säure wird nicht ganz farblos, kann aber durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden. Man erhält $\frac{1}{2}$ Pfund Säure in Krystallen und 8 Quart Branntwein von 56 Procent Alkoholgehalt.

Mekonsäure.

Hare *) hat eine sehr einfache Gewinnungsart der Mekonsäure aus Opium beschrieben, die darin besteht, daſs man eine wäſsrige Infusion von Opium macht, sie filtrirt, mit Bleiessig fällt, den Niederschlag auswäscht und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf man die rothgelbe Flüssigkeit zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle sind gefärbt, können aber durch Sublimation gereinigt werden.

Hare hält diese Fällung für eine gute Methode, Opium-Vergiftungen zu entdecken. Man fällt die filtrirte Flüssigkeit mit Bleizucker, sam-

*) Phil. Mag. and. Ann. of. Phil. II. 233.

melt den Niederschlag, scheidet ihn ab und zersetzt ihn mit Schwefelsäure; die saure Flüssigkeit sättigt man dann genau mit Alkali und vermischt sie mit schwefelsaurem Eisenoxyd, wo dann die rothe Farbe des mekonsauren Eisenoxyds zum Vorschein kommt.

Vegetabilische Salzbasen. Chinin und Cinchonin.

In der Sitzung der französischen Akademie der Wissenschaften, am 11. Juni 1827, wurde der für eine Vervollkommnung in der Heilkunde ausgesetzte Montyon'sche Preis von 10,000 Franken Pelletier und Caventou für die Entdekkung der Methode, die wirksamen Bestandtheile der Chinarinde auszuziehen, und in den daraus bereiteten schwefelsauren Salzen von Chinin und Cinchonin zu concentriren, zuerkannt. Die Consumption dieser Salze ist so grofs, dafs im Jahre 1826 in den Apotheken von Pelletier und Levaillant zusammen 1,593 Centner Chinarinde verbraucht wurden, die nach einer Mittelzahl 3 Drachmen (Gros) Salz auf das Pfund gab, was 59,000 Unzen Salze in diesen Fabriken ausmacht; und man hat berechnet, dafs im Ganzen in Paris im J. 1826 nicht weniger als 90,000 Unzen schwefelsaures Salz bereitet worden sind.

Henry d. j. und Plisson *) haben in einer ziemlich ausführlichen Abhandlung zu beweisen gesucht, dafs diese Salzbasen (gegen die Meinung von Robiquet) in der Chinarinde schon fertig gebildet enthalten, und darin mit Chinasäure und einem oder mehreren Farbstoffen (dem Gerbstoff der Chinarinde), die in Beziehung auf sie die Rolle einer Säure spielen, verbunden seien; ferner dafs man aus dem Chinaextract chinasaure Basen

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 165.

angeschossen erhalten könne, wenn man seine Auflösung in wenigem Wasser zuerst mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, darauf, bis fast zur gänzlichen Verschwindung der Farbe, mit Bleioxydhydrat digerirt, und dann die Auflösung filtrirt und abdampft. Man bekommt so das Salz in Krystallen, gemengt mit chinasaurem Kalk, von dem es durch Alkohol getrennt wird, den man in Menge zusetzen mufs, weil das Salz darin schwerlöslich ist; aus seiner Auflösung bekommt man dann das Salz, verunreinigt durch ein in Alkohol lösliches Extract. — Bei Untersuchung des Farbstoffs der Chinarinde haben sie die Umwandlung des China-Gerbstoffs in ersteren gänzlich übersehen.

Verfälschung von schwefelsaurem Chinin.

Stromeyer *) hat ein schwefelsaures Chinin in einer Apotheke mit 15 Procent Borsäure verfälscht gefunden. Das Salz löst sich vollständig in Alkohol auf; wird er aber angezündet, so brennt er, wenigstens zuletzt, mit grüner Flamme, und wird das Salz auf einem Platinblech verbrannt, so bleibt eine schwarze Masse zurück, die das Lackmuspapier röthet.

Essigsaures Morphin.

Geiger **) hat gezeigt, dafs in Alkohol aufgelöstes essigsaures Morphin, wie im Allgemeinen die essigsauren Salze, beim Abdampfen Säure verliert und Morphin absetzt; um daher ein neutrales Salz zu erhalten, mufs man dafür sorgen, dafs die Flüssigkeit einen Ueberschufs an Säure enthält.

Cynapin

Ficinus ***) hat angegeben, dafs er in *Aethusa Cynapium* eine vegetabilische Salzbase

*) Kastner's Archiv. XI. 385.

**) Journ. de Pharm. XIII. 261.

***) Kastner's Archiv XI. 144.

gefunden habe, die er *Cynapin* nennt. Es ist sowohl in Wasser als Alkohol, nicht aber in Aether auflöslich, und krystallisirt in rhombischen Prismen. Auch sein schwefelsaures Salz krystallisirt prismatisch.

Jalappin.

Im Jahresb. 1826., pag. 247., führte ich Hume's vermeintliche Entdeckung einer Salzbase in der Jalappenwurzel an. Das schwefelsaure Salz von dieser Salzbasis ist nach Guibourt *) ein Doppelsalz von schwefelsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Talkerde, nach Pelletier **) von schwefelsaurem Kalk und Ammoniak. Diese Entdeckung beruhte also auf einem Irrthum.

Solanin.

Peschier ***) gibt an, man solle, um das Solanin mit Leichtigkeit rein zu erhalten, die von der Pflanze erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak fällen und den Niederschlag darauf mit destillirtem Essig kochen, welcher das Solanin auflöst, mit Hinterlassung von grünem Satzmehl und einer fetten Materie; worauf man das Solanin mit Ammoniak niederschlägt. Peschier behauptet, die in der Pflanze mit dem Solanin verbundene Säure sei nicht Aepfelsäure, sondern eine andere, eigenthümliche, die er *Acide solanique* nennt.

Indifferente Pflanzenstoffe: Stärke von Arrowroot.

Die Arrowroot-Stärke (Jahresb. 1825. p. 205.) ist im Aeufseren der Kartoffel- und Waizen-Stärke ganz gleich, aber viel theurer, als diese. Pfaff hat gezeigt †), dafs sie von diesen dadurch unterschieden werden kann, dafs wenn von diesen 10 Gran durch Kochen in einer Unze

*) Journ. de Pharm. XIII. 449.

**) A. a. O. p. 387.

***) Journ. de Ch. med. III. 289.

†) A. a. O. p. 569.

Wassers aufgelöst, eine consistente, gelatinöse Masse geben, die von Arrowroot nur eine schleimige Flüssigkeit gibt.

Legumin.

Braconnot *) hat bei Gelegenheit einer Analyse der Erbsen den in den Hülsenfrüchten enthaltenen Pflanzenleim untersucht, den er *Legumin* nennt. Er gibt davon mehrere Eigenschaften an, die wesentlich von der von Einhof gegebenen Beschreibung desselben abweichen. Er ist, nach Braconnot, in Alkohol nicht auflöslich. Er setzt sich auf der filtrirten Flüssigkeit, aus der sich die Stärke abgesetzt hat, beim Abdampfen als eine Haut ab. Nach dem Auskochen mit Alkohol, welcher Blattgrün auszieht, hat er das Ansehen von Stärke. Bei dem Trocknen wird er halbdurchscheinend und weifs. In sehr verdünnten Pflanzensäuren ist er auflöslich, wird aber von concentrirten und den Mineralsäuren daraus niedergeschlagen. Sowohl von den kaustischen als den kohlensauren Alkalien wird er aufgelöst, und mit unlöslichen Erdsalzen verbindet er sich und schlägt sich damit nieder; diefs ist die Ursache, warum man Erbsen mit hartem Wasser niemals weich kochen kann. Braconnot schreibt dieser Substanz basische Eigenschaften zu. — Sie verdient eine nähere Untersuchung, damit es entschieden werde, ob Braconnot oder Einhof richtiger beobachtet habe.

Althäin.

Im vorhergehenden Jahresb., p. 219., erwähnte ich eines in *Althaea officinalis* aufgefundenen Körpers, der für eine Salzbase gehalten und Althäin genannt wurde. Er ist nachher von Plisson **)

*) Annal. de Ch. et de Ph. XXXIV. 68.

**) A. a. O XXXVI. 175.

untersucht worden, der zu finden glaubte, dafs er, nach dem Auswaschen der grünen Farbe mit Wasser, eigentlich Asparagin sei, dessen Krystallform er habe; auch enthalte er Stickstoff. Durch Kochen mit Bleioxydhydrat soll diese Substanz, nach Plisson, langsam unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt, und in eine Säure umgewandelt werden, die mit dem Bleioxyd zu einem unlöslichen Salz verbunden bleibe. Wird dieses hierauf durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die saure Flüssigkeit abgedampft, so schiefst daraus eine Säure in kleinen, der Borsäure ähnlichen Schuppen an, die bei der Destillation Ammoniak gibt, also Stickstoff enthält, sehr schwach ist, und die neutralen Salzauflösungen von Bleioxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd und alkalischen Erden nicht fällt. Mit Talkerde gibt sie ein zerfliefsliches Salz. Das Asparagin aus Spargeln soll sich eben so verhalten. Für diese neue vegetabilische Säure ist daher der Name Spargelsäure vorgeschlagen worden. Das Asparagin ist auch in den Wurzeln von *Symphytum officinale* enthalten. — Diese Angaben sind einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Ricinusöl. Das Ricinusöl, welches sich durch sehr viele Eigenschaften von anderen fetten Oelen unterscheidet, ist von Bussy und Lecanu *) näher untersucht worden. Sie haben dasselbe sowohl der trocknen Destillation, als auch dem Saponificationsprozefs unterworfen, und haben gefunden, dafs es dabei ganz andere Producte als die übrigen Oele gibt. *a*) *Destillationsproducte.* Wird Ricinusöl in einer Retorte mit Vorlage bis zu

*) Journal de Pharm. XIII. 57.

+265° erhitzt, so geräth es in's Kochen, und es geht eine flüchtige, ölartige Masse über, ohne daſs sich viel Gas bildet. Wenn sich ungefähr die halbe Menge vom Oel in der Vorlage angesammelt hat, fängt die Masse gewöhnlich auf einmal sich so aufzublähen an, daſs man kaum Zeit hat sie vom Feuer zu nehmen. Beendigt man gerade dann die Operation, so sind noch 63 Proc. vom Gewicht des Oels zurück. Nach dem Erkalten ist diese Masse hellgelb, elastisch, porös und in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich, die nur die möglicherweise noch nicht übergegangenen Destillationsproducte auflösen. Eben so wenig wirken verdünnte Säuren darauf; dagegen löst sie sich in kaustischem Kali sehr leicht auf und bildet eine seifenartige Auflösung. Wieder mit Salzsäure gefällt, ist sie nun sauer, klebrig, in Wasser unlöslich, leichtlöslich in wasserfreiem Alkohol, schwieriger in wasserhaltigem, und schmilzt bei +18° bis 20°. Sie bildet nun eine eigene, von allen früher bekannten verschiedene, fette Säure, die noch keinen Namen bekommen hat. Wird der überdestillirte Theil mit Wasser geschüttelt, so tritt er an dasselbe etwas Essigsäure ab. Mit Wasser umdestillirt, geht ein eigenes, scharfes, riechendes flüchtiges Oel über. Dasselbe hat 0,815 spec. Gew., schmeckt anfangs ätherartig und dann scharf. Es röthet nicht das Lackmuspapier, bekommt aber diese Eigenschaft in der Luft. Von Alkohol und Aether wird es leicht, von kaustischen Alkalien aber nicht aufgelöst. Lange einer niedrigen Temperatur, von —18° bis 20°, ausgesetzt, schieſst es in Krystallen an; werden diese von dem noch flüssigen Theil getrennt, so verhalten sie sich

etwas verschieden von diesem, und können dann aus ihrer Auflösung in Alkohol oder Aether in fester Form angeschossen erhalten werden. Die Masse, die nach dem Abdestilliren des Oels in der Retorte zurückbleibt, enthält zwei neue fette Säuren, die man am besten so trennt, dafs man die Masse für sich in eine Retorte bringt, und davon $\frac{1}{3}$ abdestillirt, wobei der gröfste Theil der einen Säure übergeht, und ein Gemenge von dieser mit einem grofsen Ueberschufs der anderen in der Retorte zurückbleibt. Die überdestillirte Säure nennen sie *Ricinsäure* (*Acide ricinique*). Unter +22° ist dieselbe fest und bildet eine krystallinische, perlmutterglänzende Masse, von einem äufserst beifsenden Geschmack, der sich nicht sogleich zeigt, aber nachher lange anhält. Bei +22° schmilzt sie zu einem klaren, farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In Wasser ist sie unauflöslich, röthet aber das Lackmuspapier; bei +12° löst 1 Th. Alkohol 3 Th. Ricinsäure auf, und daraus scheidet sich bei starker Abkühlung ein Theil krystallisirt aus. Eben so löslich ist sie in Aether, woraus sich aber bei 0° der gröfste Theil wieder absetzt. Mit den Alkalien bildet sie seifenartige Verbindungen, und mit Talkerde ein in Alkohol lösliches Salz, welches aus dieser Auflösung krystallisirt erhalten werden kann. Sie besteht aus Kohlenstoff 73,56, Wasserstoff 9,86 und Sauerstoff 16,58.

Die weniger flüchtige von diesen Säuren, die in der Retorte zurückbleibt, ist flüssig. Sie nennen dieselbe *Acide elaiodique*, was ich mit *Ricinölsäure* übersetzen will. Sie enthält viel Ricinsäure, die man durch lange Abkühlung bis zu einem

oder mehreren Graden unter 0° zum Absetzen bringen kann, worauf man die Ricinölsäure vom Papier, zwischen dem man die Ricinsäure in der Kälte auspreſst, aufsaugen läſst, und sie dann durch Kochen mit Wasser oder Auflösung in Alkohol wieder aus dem Papiere abscheidet. Sie bildet eine gelbe Flüssigkeit von scharfem Geschmack und einem dem flüchtigen Oele nicht unähnlichen Geruch, ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether auflöslich, und leichtauflöslich in den kaustischen Alkalien. Einige Grade unter 0° erstarrt sie. Von der Oelsäure unterscheidet sie sich dadurch, daſs ihre Salze, selbst die mit Talkerde und Bleioxyd, in Alkohol auflöslich sind.

b) *Die Saponification des Ricinusöls* geht sehr leicht und in wenigen Minuten vor sich, wenn man 8 Th. Ricinusöl mit einer lauwarmen Auflösung von 2 Th. Kalihydrat in 2 Th. Wassers vermischt. Ein Ueberschuſs von Alkali verhindert nicht die Auflösung der gebildeten Seife. Hierbei bilden sich, von 100 Th. Ricinusöl, 94 Th. fette Säuren und 8 Th. Oelzucker; der Ueberschuſs ist der Wassergehalt der Producte. Die fetten Säuren sind Ricinsäure und Ricinölsäure, die zugleich eine kleine Menge einer anderen fetten Säure enthalten, welche von den Verfassern *Acide margaritique* genannt worden ist, und die ich *Ricintalgsäure* nennen will; man erhält dieselbe, wenn man die Seife durch Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in wenigem Alkohol auflöst, und die Auflösung 24 Stunden lang bei + 15° bis 18° hinstellt. Dabei scheidet sich die Ricintalgsäure ab, die man zwischen Papier auspreſst. Sie bildet nun eine weiſse, feste und harte Masse, die sich aus einer kochendheiſs gesättigten Auflö-

sung in Alkohol beim Erkalten in glänzenden, weissen, sich weich anfühlenden Krystallblättern absetzt. Sie schmilzt erst bei +130°, und bei noch höherer Temperatur destillirt sie, grofsentheils unverändert, über. In Wasser ist sie unauflöslich. Kochendheifser Alkohol löst davon $\frac{1}{3}$ seines Gewichts auf, woraus bei +50° der gröfste Theil wieder auskrystallisirt ist. Diese Auflösung röthet stark das Lackmuspapier. Ihre Verbindungen mit Basen bilden eigene Seifenarten. Sie besteht aus Kohlenstoff 79,5, Wasserstoff 10,0, und Sauerstoff 18,6. Von dieser Säure erhält man nur 0,002 vom Gewicht des angewandten Ricinusöls.

Oel aus der Wurzel von Filix Mas.

Bekanntlich enthält die Wurzel von Polypodium Filix mas ein Oel, welches eines der besten wurmtreibenden Mittel ist, und Peschier hat sich bemüht, Methoden zu seiner Extraction aufzufinden, die jedoch sowohl kostbar als unsicher ausfielen. v. Santen schreibt dafür folgende Bereitungsmethode vor *): 1 Th. gepulverte Wurzel wird mit 6 Th. Spiritus von 75 Procent Alkoholgehalt übergossen, und 12 Stunden lang damit digerirt. Hierdurch wird das Harz ausgezogen, worauf man die Tinctur abgiefst und das Pulver auspresst (der Alkohol wird durch Destillation wieder gewonnen). Aus diesem ausgepressten und durch Trocknen wieder vom Alkohol befreiten Rückstand wird das Oel durch Digestion mit 3 Th. Aether ausgezogen. Der Aether wird nachher abgegossen und das Pulver ausgepresst; den Aether destillirt man alsdann im Wasserbade ab, wo dann das grüne Oel, welches kaum $\frac{1}{2}$ Unze von 1 Pfund Wurzel beträgt, zurückbleibt.

*) Poggend. Annal. IX. 104.

— Tilloy *) bereitet dieses Oel auf folgende Weise: die gepulverte Wurzel wird mit Alkohol (von nicht angegebener Stärke) ausgezogen. Zu dieser Auflösung setzt man eine Auflösung von Bleizucker, so lange als noch etwas niedergeschlagen wird, filtrirt dann, schlägt das überschüssig zugesetzte Blei mit etwas Schwefelsäure nieder, filtrirt wieder, destillirt den Alkohol ab, der eine syrupdicke Flüssigkeit zurückläſst, auf welcher das Oel schwimmt, welches mit ganz wenig Aether vollkommen abgeschieden werden kann. Diese beiden Methoden sind darin von einander verschieden, daſs es möglich sein könnte, daſs das nach der ersteren erhaltene Oel unwirksam wäre, während es nach der zweiten die wirksamen Bestandtheile der Wurzel enthielte; denn Morin fand darin zwei Oele, von denen das eine sowohl in Alkohol als Aether, das andere nur in Aether auflöslich ist.

Verhalten der Oele zu salpetersaurem Quecksilberoxdul.

Vor einigen Jahren gab Poutet an, daſs die Eigenschaft des Baumöls, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu einer fast festen Masse zu erstarren, eine sichere Methode darbiete, um die Verfälschung des Baumöls mit Oelen aus Saamen zu entdecken (Jahresb. 1822., pag. 101.). Boudet **) hat nun gezeigt, daſs dieſs auch mit anderen Oelen und besonders mit dem Ricinusöl statt finde, welches dadurch erhärtet und nachher nach der Behandlung mit Alkali eine eigene Säure liefert, die Boudet für eine neue hält. Lescallier ***) hat gefunden, daſs auch Mohnöl und Mandelöl damit fest werden, daſs es aber nicht

*) Journal de Pharm. XIII. 214.

**) A. a. O. p. 37.

***) A. a O. p. 203.

mit den Trocknenden, dem Leinöl und Nufsöl statt findet. Aufserdem hat er noch Versuche über die Einwirkung dieses Salzes auf Thran, Wachs und Terpenthinöl gemacht.

Wachs. Das Wachs ist von Boudet und Boissenot *) einer Untersuchung unterworfen worden; sie fanden dasselbe, wie es John angegeben hat, zusammengesetzt aus in Alkohol löslichem Cerin und ungelöst bleibendem Myricin, 0,7 von ersterem, und 0,3 von letzterem.

Das Myricin ist grauweifs, schmilzt bei +65°, löst sich in höchst geringer Menge in kochendem Alkohol auf, und fällt daraus beim Erkalten wieder nieder. Kaustisches Alkali wirkt nicht darauf. Es läfst sich fast ohne Veränderung überdestilliren; aus dem zersetzten Theil entsteht ein wenig brenzliches Oel und Essigsäure, aber keine fette Säure.

Das Cerin schmilzt bei +62°, und ist in kochendem Alkohol und in Aether in bedeutender Menge auflöslich. Von kaustischen Alkalien wird es zersetzt, indem dieselben einen Theil davon verseifen, und einen anderen Theil, als ein neutrales Fett abscheiden, so dafs hierdurch das Cerin in letztgenanntes Fett und in Margarinsäure, mit Spuren von Oelsäure, aber ohne Bildung von Talgsäure oder Oelzucker, verwandelt wird. Wird die Seife von Cerin abgedampft und mit kochendem Alkohol behandelt, so löst dieser jenes Fett auf, das in isolirtem Zustand folgende Eigenschaften hat: Bei gewöhnlicher Temperatur ist es hart und spröde, schmilzt bei +70°, ist selbst in kochendheifsem Alkohol schwerlöslich, der dadurch beim

*) A. a. O. p. 38.

beim Erkalten gelatinirt, und löst sich auch in Aether und Terpenthinöl nur schwer auf. Es verbindet sich nicht mit kaustischen Alkalien, und geht bei der Destillation zum Theil unverändert über. Sie haben dasselbe *Cerain* genannt. — Aus der gebildeten Seife scheidet Salzsäure Margarinsäure ab. Diese Säure bildet sich auch bei der Destillation des Cerins. Sie schmilzt bei +58°, und enthält kaum ½ Procent Oelsäure. Bei der Destillation bildet sich keine Benzoësäure (Fettsäure), wie es bei der Destillation mit Talg der Fall ist, und wird Wachs mit nur 1 Proc. Talg versetzt, so läfst sich diefs durch die trockne Destillation des Wachses entdecken; man wäscht nämlich die Destillationsproducte mit destillirtem Wasser, welches nachher bei der Vermischung mit Bleizucker benzoësaures Blei niederschlägt, während dagegen das Wasser von reinem Wachs nichts fällt.

Verfälschung von Wachs mit Talg.

Schon vor Boudet und Boissenot hatte Frommherz *) gefunden, dafs die krystallisirte Substanz in *Oleum cerae empyreumaticum* eine fette Säure sei, die sich vermittelst Alkohols in perlmutterglänzenden Krystallschuppen abscheiden lasse, und die er für Talgsäure hielt, die aber wohl, nach dem von ihm gefundenen Schmelzpunkt, 54°, Margarinsäure sein mufs.

Die weifsen Körner im Opodeldoc.

Desmarest **) hat gezeigt, dafs wenn man, bei der Bereitung des Opodeldocs, getrocknete Seife in wasserfreiem Alkohol auflöst, dasselbe klar bleibt, dafs wenn aber die Seife in 10 Th. Alkohol von 87 bis 88 Procent Alkoholgehalt aufgelöst und langsam abgekühlt werde, die schön-

*) A. a. O. p. 213.

**) A. a. O. p. 155.

sten Vegetationen erhalten würden. Zusatz von Campher, Ammoniak und dergl. bewirken dabei keine Veränderung. Das Krystallisirte ist margarinsaures und vielleicht auch stearinsaures Natron ohne Ueberschuſs von Säure, welches ohne Gegenwart von Wasser nicht anschieſst, weil es dann kein Krystallwasser vorfindet.

Flüchtige Oele.

Bizio *) hat das Stearopten aus mehreren flüchtigen Oelen, wie Citronen-, Lavendel-, Melissen-, Pfeffermünz- und Baldrianoel untersucht. Es krystallisirt erst bei -16° aus diesen Oelen; aus Anis-, Fenchel- und Rosenöl schon bei $+12^{\circ}$. Er nennt das feste flüchtige Oel *Sereusine*, und das flüssige *Igrusine*.

Nelkenöl mit Salzbasen.

Bonastre **) hat gezeigt, daſs das Nelkenöl und das Oel von Myrtus Pimenta die, vielen anderen flüchtigen Oelen mangelnde Eigenschaft haben, sich mit Basen zu eigenen, krystallisirenden Salzen verbinden zu können. Seine Versuche sind eigentlich mit dem Nelkenöl angestellt. Man braucht nur das Oel mit gleichen Theilen Natronhydrat in concentrirter Auflösung zu schütteln, um das Gemenge in eine Masse feiner Blättchen zu verwandeln. Vermischt man diese Masse mit Wasser und destillirt, so geht mit dem Wasser nur eine sehr kleine Menge Oels über. Dieses hat nun einen anderen Geruch, und ist in seinen Eigenschaften von dem Nelkenöl verschieden. Beim Erkalten bildet die in der Retorte zurückgebliebene Masse eine Menge nadelförmiger Krystalle, die in 10 bis 12 Th. kalten Wassers auflöslich sind, und den eigenthüm-

*) Journ. de Ch. med. III. 383.

**) Annales de Ch. et Ph. XXXV. 274.

lichen brennenden Geschmack des Nelkenöls haben. Mit Kali bekömmt man durch dasselbe Verfahren feine krystallinische Blättchen. Ammoniakgas, in das Oel geleitet, macht dasselbe concret, und nach Bonastre bleibt es auch, so lange die Flasche verschlossen ist, fest, schmilzt aber beim Oeffnen und krystallisirt wieder, wenn man sie verkorkt, so lange noch Ammoniak darin enthalten ist. Mit den Hydraten der alkalischen Erden, der Baryt-, Strontian- und Kalkerde, vereinigt sich das Oel im Kochen, und nachdem man die Auflösung kochendheiſs filtrirt hat, setzen sich die Verbindungen der beiden ersteren in feinen nadelförmigen Krystallen ab; die Kalkauflösung aber, die gelbgrün ist, setzt die Verbindung erst beim Abdampfen in Häutchen ab. Durch doppelte Zersetzung können auch mit anderen Basen Verbindungen hervorgebracht werden. Die Talkerde-Verbindung ist in Wasser ganz unlöslich. Wird das Oel mit feingeriebener Bleiglätte und ein wenig Wasser unter beständigem Umrühren gekocht, so vereinigen sie sich zu einer pflasterartigen Masse. Die Auflösung der alkalischen Verbindungen in Wasser schlägt die Eisenoxydulsalze lillafarben, die Eisenoxydsalze mit rother Farbe nieder, die in Violett, und zuletzt in Blau übergeht; die Kupferoxydsalze werden mit brauner, und das basisch essigsaure Bleioxyd mit gelblicher Farbe gefällt. Aus allen diesen Verbindungen scheiden Säuren das Nelkenöl mit dunkelrother Farbe und seinem ursprünglichen Geruch und Geschmack ab, und wird ein solches Gemische destillirt, so geht mit dem Wasser ein reines, farbloses, unverändertes Nelkenöl über. Hinsichtlich der Sättigungscapacität des Oels bekam Bo-

nastre abweichende Resultate; die Natron-Verbindung enthielt 18,57 Basis, die Kali-Verbindung 11,69, und die Baryt-Verbindung 39,30, welche Verschiedenheiten von dem ungleichen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in diesen Salzen herrühren.

Fl. Oel von Pelargonium odoratissimum.

Durch Destillation von Pelargonium odoratissimum (Pers.) und Cohobation des Destillats über neue Portionen, erhielt Tissier *) ein farbloses, festes, krystallisirtes Oel, welches nach Rosen roch, mit einem Nachgeruch nach den Blättern von Geranium robertianum.

Entdeckung von Alkohol in flüchtigen Oelen.

Béral **) gibt folgende Vorschrift, um eine Einmengung von Alkohol in flüchtigen Oelen zu entdecken: Jedes flüchtige Oel, worin ein Stückchen Kalium von der Gröfse eines Korns von Semen psyllii (auf 10 bis 12 Tropfen Oel) nicht innerhalb 10 bis 15 Minuten verschwunden ist, enthält entweder keinen Alkohol, oder doch weniger als 4 Procent. Ein Oel dagegen, in welchem das Kalium in 5 Minuten aufgelöst ist, enthält über 4 Procent seines Volums Alkohol.

Ammoniak und flüchtige Oele.

Die von Bonastre angeführte Verbindung des Nelkenöls mit Ammoniak ist auch von Karls ***) gefunden worden. Dieser gibt jedoch an, dafs alle flüchtige Oele, die schwerer als Wasser sind, sich mit Ammoniak zu verbinden scheinen. Das Zimmetöl verbindet sich mit dem Ammoniak zu einer zähen, halbflüssigen Masse, aus welcher das Ammoniak in der Luft nicht verdunstet; und mit dem flüchtigen Bittermandelöl entsteht nach und

*) Journ. de Pharm. XIII. 529.

**) Journ. de Chemie med. III. 381.

***) Poggend. Annal. X. 609.

nach eine so feste Verbindung, dafs sie sich, nach dem Trocknen in der Luft, pulvern läfst.

Campher.

Karls *) hat gezeigt, dafs Aether und Alkohol, worin Campher aufgelöst, und deren Volum durch die Gegenwart des letzteren vermehrt ist, ein dem Volum der Flüssigkeit proportional vermehrtes Lösungs-Vermögen für Quecksilberchlorid bekommen, das heifst, dafs auch Campher im flüssigen Zustand dieses Salz auflösen kann.

Harze. Styracin.

Bonastre **) fand, dafs sich aus einer Auflösung von Styrax liquida in Alkohol, die einige Zeit gestanden hatte, Krystalle von einer harzartigen, nicht sauren Substanz abgesetzt hatten, die er Styracin zu nennen vorschlägt.

Scammonium.

Planche ***) hat gezeigt, dafs das Harz von Scammonium, nach der Auflösung in Alkohol, durch Digestion mit Blutlaugenkohle farblos erhalten werden kann.

Unverdorben, über das Verhalten der Harze zu Salzbasen.

Unverdorben †) hat seine, im vorigen Jahresbericht, pag. 238., erwähnten Untersuchungen über die Harze, als electronegative Körper, fortgesetzt, und hat hauptsächlich die gewöhnlichen Harze der Pinusarten untersucht.

Er theilt die Harze, in Beziehung auf ihre electronegativen Eigenschaften, in drei Gruppen ein:

α) Solche, die sich leicht in flüssigem kaustischen Ammoniak auflösen, und deren Auflösung darin ¼ ständiges Kochen verträgt, ohne dafs das Harz sich niederschlägt, wiewohl sie bei fortge-

*) A. a. O. p. 611.

**) Journ. de Pharm. XIII. 151.

***) A. a. O. p. 167.

†) Poggend. Annal. XI. 27. 230. 393.

setztem Abdampfen Harzammoniak mit Ueberschuſs an Harz absetzen.

β) Solche, die zwar von kaustischem Ammoniak aufgelöst werden, deren Auflösung aber durch ¼stündiges Kochen zersetzt wird, indem sich Ammoniakfreies Harz niederschlägt. Diese Harze haben gleichwohl eine so starke Verwandtschaft zum Kupferoxyd, daſs eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol von einer Auflösung des Harzes in Alkohol gefällt wird; auch treiben diese Harze im Kochen die Kohlensäure aus kohlensaurem Natron aus, und lösen sich im Alkali auf.

γ) Solche, die weder von kaustischem Ammoniak aufgelöst werden, noch das essigsaure Kupferoxyd niederschlagen. Jedoch schlagen sie gewöhnlich eine spirituöse Auflösung von essigsaurem Bleioxyd nieder. Von kochendem kohlensauren Natron werden sie nicht aufgelöst.

Die sogenannten Weichharze sind keine selbstständige Verbindungen, sondern Gemenge von flüchtigen oder fetten Oelen mit Harzen, wenigstens waren, nach Unverdorben, alle von ihm untersuchten Weichharze von der Beschaffenheit. Zuweilen ist auch Alkohol, der hartnäckig vom Harz zurückgehalten wird, die Ursache der Weichheit des Harzes, die dann bei starkem Erhitzen verschwindet. Die Harze werden von kaustischen Alkalien aufgelöst, ohne durch die Auflösung in ihrer Natur verändert zu werden, zuweilen aber werden aufgelöste, und selbst trockne und feingepulverte Harze, wenn sie lange dem Zutritt der Luft ausgesetzt sind, in andere Harze verwandelt.

Unverdorben hat sich hauptsächlich bei der Beschreibung von zweien, stark electronegativen Harzen aufgehalten, die im venetianischen

Terpenthin, und in dem Tannen- und Fichtenharze enthalten sind, und wovon er das erste *Pininsäure*, und das zweite *Silvinsäure* nennt. Die Benennung Säure, die er hier electronegativen Harzen gibt, gestattet zwar auf der einen Seite, ihre Verbindungen mit Salzbasen nach gleichen Principien wie die Salze zu benennen, was eine große Bequemlichkeit ist, gibt aber vielleicht auf der anderen Seite dem Worte Säure eine zu weite Ausdehnung. Jedoch ist dieſs Unverdorben nicht als ein Fehler anzurechnen, fast alle Chemiker begehen ihn, dadurch, daſs wir electronegative Oxyde Säuren nennen; es ist indessen nicht zu bestreiten, daſs wenn man die Bedeutung von Wörtern zu weit ausdehnt, sie immer bedeutungsloser werden, und es wäre einmal Zeit, die Begriffe von chemischen Ausdrücken schärfer, als es gewöhnlich geschieht, festzusetzen. So z. B. wäre es gewiſs recht, das Wort Säure nur auf offenbar saure Körper einzuschränken, und für nicht saure, aber doch electronegative zusammengesetzte Körper andere Ausdrücke zu wählen. — Aber ich komme von dieser Abschweifung auf Unverdorben's verdienstvolle Arbeit zurück.

a) *Pininsäure.* Um auf die Bereitungsmethode der Pininsäure zu kommen, führt er eine Analyse vom venetianischen Terpenthin an, die ich in der Kürze angeben will. — Der Terpenthin wurde mit seinem 20fachen Gewichte Wassers destillirt, bis die Hälfte des Wassers übergegangen war. Dabei wurde gewöhnliches Terpenthinöl erhalten, das abgeschieden wurde. Hierauf wurde frisches Wasser zugegossen, und die Destillation fortgesetzt, wobei ein schwerflieſsendes, sich leicht verharzendes Oel mit dem Wasser lang-

sam überdestillirte. Dieses hält Unverdorben für eine besondere Art von flüchtigem Oel, welches bei der Destillation und in der Vorlage verharzt werde, und dem Harze so hartnäckig anhänge, dafs dasselbe nach beendigter Destillation noch weich ist. Ohne die Richtigkeit der Existenz dieses weniger flüchtigen Oels im Terpenthin bestreiten zu wollen, mufs ich bemerken, dafs ich immer gegen das Ende der Destillation von natürlichen Balsamen mit Wasser zu finden glaubte, dafs bei dem Kochen eine kleine Portion vom Harze durch Sprützen mechanisch mit den Dämpfen übergeführt werde, sich mit dem Oel verbinde, und in dem Halse der Retorte dickflüssige Streifen bilde.

Das mit dem Harze in der Retorte zurückgebliebene Wasser hinterläfst beim Abdampfen Bernsteinsäure und einen extractartigen Stoff. Diese interessante Bestätigung der Gegenwart der Bernsteinsäure im Terpenthin (Jahresb. 1824. p. 163.) hätte verdient, dafs Unverdorben einige von den Versuchen angegeben hätte, wodurch er die in der Flüssigkeit enthaltene Säure erkannt hat, was nur dadurch geschehen ist, dafs sich, nach seiner Angabe, beim Erhitzen aus der trocknen Masse Bernsteinsäure sublimirte.

Das von dem Oele befreite Harz, war noch weich und in der Kälte dehnbar. Es wurde in Weingeist von 65 Procent Alkoholgehalt aufgelöst, und diese Auflösung mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entstand. Derselbe bestand aus dem von ihm Pininsäure genannten Harze, verbunden mit Kupferoxyd, dessen Essigsäure in der Auflösung bleibt. Nach dem Abfiltriren des

Niederschlags wurde die Flüssigkeit abgedampft, und das überschüssige Kupfersalz mit Wasser ausgezogen. Es blieb dann ein Harz zurück, welches bei der Auflösung in Alkohol noch ein wenig pininsaures Kupferoxyd zurückliefs. Dieses Harz ist indifferent, d. h. es hat für sich zu den Basen keine Verwandtschaft, wird nicht von Alkali aufgelöst, wohl aber in einiger Menge von pininsaurem Alkali. Es ist farblos oder wenig gefärbt, ist glänzender als die Pininsäure, und wird nicht von Steinöl aufgelöst.

Aus dem pininsauren Kupferoxyd wurde das electronegative Harz dadurch erhalten, dafs die Verbindung in einem Gemenge von Salzsäure und Alkohol aufgelöst, und die Pininsäure durch Wasser niedergeschlagen, darauf ausgewaschen und durch Kochen mit Wasser vom Alkohol befreit wurde. Gewöhnliches Burgundisches Pech besteht, nach Unverdorben's Versuchen, fast nur aus Pininsäure.

Diese Säure ist in Alkohol, Aether und Petroleum auflöslich, und ihre Auflösung in den beiden ersteren röthet das Lackmuspapier, und zersetzt, besonders in der Wärme, die essigsauren und kohlensauren Salze. Von Terpenthin wird sie farblos erhalten, von Colophonium dagegen ist sie bräunlich, was von einem durch die Hitze braungewordenen electronegativen Harze herrührt, welches derselben hartnäckig anhängt, und ihr sehr ähnlich ist. Wird die Pininsäure in einer Retorte destillirt, so dafs nur $\frac{1}{4}$ ihres Volums zurückbleibt, so ist sie fast gänzlich in dieses electronegative Harz verwandelt, das in Alkohol sehr schwerlöslich ist, und von Unverdorben *Colophonsäure* genannt wird. Unser gewöhnliches Co-

lophonium enthält zuweilen bis $\frac{1}{10}$ Colopholsäure. Die in Alkohol oder Alkali aufgelöste Pininsäure verwandelt sich, der Einwirkung der Luft lange ausgesetzt, in ein viel electronegativeres Harz, d. h. in eine stärkere Säure, die sich durch ihre Unauflöslichkeit in Petroleum von der Pininsäure unterscheidet.

Die pininsauren Salze krystallisiren nicht, sind weder sauer noch basisch, wiewohl die Pininsäure die meisten ihrer Salze im Schmelzen auflöst, und die meisten derselben, wenn sie auch für sich nicht in Alkohol löslich sind, von einer Auflösung von Pininsäure in Alkohol aufgelöst werden. Die Salze mit alkalischer Base sind farblos, harzartig, in reinem Wasser auflöslich, woraus sie aber sowohl von überschüssigem Alkali, als auch von den Salzen anderer Säuren mit derselben Basis, wenn sie in concentrirter Auflösung zugesetzt werden, gefällt werden. Das Ammoniaksalz wird durch $\frac{1}{4}$stündiges Kochen zersetzt, die Pininsäure gehört also zu der zweiten Gruppe der Harze. Die Salze anderer Basen sind in Wasser unlöslich, und werden durch doppelte Zersetzung erhalten, wobei aber der Niederschlag, wenn man sie rein haben will, mit überschüssigem pininsauren Alkali gekocht werden muſs, weil sie sonst basische Salze und freie Pininsäure enthalten. Sie können auch durch Fällung von Auflösungen in Alkohol, so wie auch durch Schmelzen der Säure mit der kohlensauren oder essigsauren Base erhalten werden, indem man nachher den Ueberschuſs an Säure durch Alkohol von 80 Procent Alkoholgehalt auszieht.

Unverdorben hat die meisten dieser Salze beschrieben; im Allgemeinen kommen sie darin

mit einander überein, dafs sie in Alkohol unlöslich oder wenigstens nur sehr schwerlöslich sind, dagegen aber von Aether und Terpenthinöl aufgelöst werden. Das pininsaure Silberoxyd bietet einige Eigenthümlichkeiten dar, die eine nähere Ausmittelung verdienen. Es wird von kaustischem Kali, unter Abscheidung von Oxyd, zersetzt; wird aber das Gemische gekocht, so löst sich das Oxyd wieder mit einer tief braunen Farbe auf, und aus dieser Auflösung schlägt Kochsalz kein Chlorsilber nieder, Essigsäure dagegen ein braunes Pulver, welches Unverdorben für eine Verbindung eines umgebildeten Harzes mit Silberoxydul hält. Einer solchen Annahme hätte jedoch ein Beweis für die Existenz eines solchen Oxyduls vorangehen müssen. Denn es ist eben so möglich, dafs diese Veränderungen nur dem Harze angehören. Wird pinitsaures Silberoxyd in Terpenthinöl aufgelöst und gekocht, so schlägt sich ein blaues Pulver nieder, welches auf dem Glase, oder wenn es mit einem harten Körper gedrückt wird, metallischen Glanz annimmt. In dünnen Lamellen auf das Glas abgesetzt, ist es, gegen die Sonne oder eine Lichtflamme gehalten, mit rother Farbe durchsichtig. Diese Substanz besteht aus einem umgebildeten Harze und Silbersuboxydul. Das Silber hat also hier zwei neue Oxydationsstufen bekommen. Die letzterwähnte hat etwas für sich, indem nämlich die blaue Verbindung, bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Silber und schwefelsaures Silberoxyd, und mit Salzsäure Chlorsilber und reducirtes Silber gibt, wenn anders nicht diese Reduction der Einwirkung des Harzes im Augenblicke des Freiwerdens zugeschrieben werden kann.

Unverdorben hat eine Vergleichung zwi-

schen der Verbindungs-Verwandtschaft der Pininsäure und einiger anderer Säuren zu Basen angestellt, woraus er schliefst, dafs sie eine stärkere Säure als Essigsäure und Benzoësäure, aber eine schwächere als Oxalsäure und Weinsäure sei, so dafs sie zunächst nach der Bernsteinsäure zu stehen komme. Wiewohl gewifs viele seiner Versuche diese Meinung zu unterstützen scheinen, so hängen doch immer die Resultate bei dergleichen Versuchen von so vielen anderen Umständen ab, dafs es unmöglich ist zu bestimmen, wieviel auf dem Affinitäts-Unterschied beruht. Es möchte wohl schwerlich mit anderen Ansichten harmoniren, wenn man annähme, dafs ein electronegatives saures Oxyd die Eigenschaften einer Säure in einem geringeren Grade haben solle, als eines, welches nicht sauer ist, und das, in Alkohol aufgelöst, zwar Lackmus röthet, aber als Hydrat diese Eigenschaft nicht hat, und nicht sauer schmeckt.

Bei diesen Vergleichungen führt Unverdorben, unter vielen anderen, eine Thatsache an, die für die Analyse von Gemengen aus Harz und fetten Oelen anwendbar werden kann. Hat man nämlich eine Auflösung von Oelsäure und Margarinsäure mit Pininsäure, und schlägt diese mit essigsaurem Bleioxyd nieder, so läfst sich nachher durch Aether das Bleisalz der fetten Säuren auflösen, während das pininsaure, weil es in Aether unauflöslich ist, ungelöst zurückbleibt.

b) *Silvinsäure.* Dieses eigenthümliche Harz ist hauptsächlich im Tannen- und Fichtenharz enthalten. Unverdorben fand Fichtenharz, welches dem gröfsten Theil nach aus Silvinsäure bestand. Indessen fand er diese Harze von sehr veränderlicher Zusammensetzung, und fand darin

Harze von ungleicher Beschaffenheit. Er hat eine Analyse des Harzes von Pinus Abies (aus Sachsen) mitgetheilt. Es wurde in Aether aufgelöst, und diese Auflösung mit essigsaurem Kupferoxyd digerirt; dadurch bildete sich eine im Aether unlösliche Verbindung von Harz mit Kupferoxyd, und eine andere darin auflösliche.

Die unlösliche Verbindung, mit Wasser vom überschüssigen Kupfersalz befreit, und durch Salzsäure und Alkohol zersetzt, gab ein Harz, welches weder Pininsäure noch Silvinsäure ist, welches in Steinöl unlöslich ist, und welches durch eine sehr geringe Menge eines, in kochendem Steinöl auflöslichen Harzes verunreinigt ist. Der in Steinöl unlösliche Theil betrug ungefähr 0,3 vom Gewicht des ganzen Harzes, der vom Steinöl aufgenommene nur eine Spur. Dieses Harz hat im Aeufseren mit dem Colophon Aehnlichkeit, verbindet sich mit Alkalien und überhaupt Salzbasen, und wetteifert in der Verwandtschaft mit der Pininsäure.

Die in Aether unauflösliche, kupferhaltige Masse hinterliefs, beim Abdestilliren und Behandeln mit Alkohol von 65 Proc., ein Gemenge von pininsaurem und silvinsaurem Kupferoxyd, die vermittelst wasserfreien Alkohols getrennt wurden, indem dieser das silvinsaure Salz auflöst und das pininsaure ungelöst läfst; die Menge der Pininsäure betrug 0,4, die der Silvinsäure 0,2 vom Gewicht des ganzen Harzes. — Die Alkohol-Auflösung hinterliefs nach dem Abdampfen ein farbloses Harz, welches von kaltem kaustischen Ammoniak in ein darin auflösliches, und ein darin, und auch in Steinöl unlösliches zerlegt wurde. Das auflösliche betrug ungefähr 0,05, und das un-

auflösliche 0,15 vom Gewicht des ganzen Harzes. Aufserdem enthielt dieses flüchtiges Oel. — Ich habe diese Analysen deshalb angeführt, weil sie einen ganz neuen Weg zu dergleichen Untersuchungen darbieten, der gewifs, wenn er künftig mehr befolgt wird, zu wichtigen Aufschlüssen führen kann.

Die Isolirung der Silvinsäure gibt Unverdorben folgendermafsen an: Tannen- oder Fichtenharz wird bis zur Abscheidung von allem flüchtigen Oel mit Wasser gekocht, und darauf das Harz mit Alkohol von 65 Proc. übergossen, welcher die Pininsäure und die anderen Harze auflöst, und die Silvinsäure, mit ungefähr 0,04 Pininsäure verunreinigt, zurückläfst. Sie wird nun durch Kochen in Alkohol von derselben Stärke aufgelöst, worauf sie, beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit, in Krystallen anschiefst, die durch erneuerte Krystallisationen ganz frei von Pininsäure erhalten werden. Diefs geschieht leicht mit einem Mal, wenn man 20 Th. wasserfreien Alkohol mit 1 Th. englischer Schwefelsäure vermischt, darin in der Wärme 10 Th. Silvinsäure auflöst, und das Gemische langsam erkalten läfst, wo dann die Silvinsäure rein und in grofsen Krystallen anschiefst, die man mit Alkohol von 65 Procent abwäscht.

Läfst man die Auflösung von Fichtenharz in kaltem Alkohol verdunsten, so setzt sich ein zähes Harz ab, das nach Verlauf einer Woche voll mit Krystallen von Silvinsäure sitzt. Kalter Alkohol zieht dann das Harz aus, und läfst die Krystalle zurück.

Die Silvinsäure ist farblos, schmilzt erst über +100°, krystallisirt dann nicht beim Erstarren,

sondern bleibt vollkommen klar und durchsichtig, und zerspringt, bei Berührung mit einem harten Körper, unter Decrepitation. Sie hat alle Eigenschaften der Harze, läfst sich in Fäden ausziehen, wenn sie nahe am Erstarren ist, wird durch Reiben electrisch, u. s. w. Ihre Krystallform ist ein rhombisches Prisma, mit zwei breiteren Seitenflächen und vierflächiger Zuspitzung, und erscheint meist tafelförmig. Sie enthält, nach der Behandlung mit Alkohol, chemisch gebundenes Wasser, welches bei einer Temperatur von + 155° nicht abgeschieden wird, sich aber beim Schmelzen mit Bleioxyd entbindet. — Wird die Silvinsäure aus ihrer Verbindung mit Alkali durch eine Säure gefällt, so enthält sie noch mehr chemisch gebundenes Wasser, welches auch das Pulver der krystallisirten beim Kochen mit Wasser aufnimmt; diese Verbindung schmilzt schon bei + 100°, gibt aber das Wasser noch nicht bei + 150° ab. Die Silvinsäure ist in wasserfreiem Alkohol leicht auflöslich. 2 Th. Alkohol und 1 Th. Wasser lösen beim Kochen $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Silvinsäure auf, und behalten nach dem Erkalten $\frac{1}{25}$ aufgelöst. Aus diesen Auflösungen krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten. Wird eine Alkohol-Auflösung mit einer gewissen Menge Wassers gefällt, so scheidet sich eine ölartige Verbindung von Alkohol und Silvinsäure ab, welche in der Luft, oder auch durch Zusatz von mehr Wasser die Silvinsäure absetzt. Diese Säure ist in allen Verhältnissen in fetten und flüchtigen Oelen, in Steinöl, brenzlichen Oelen auflöslich, ohne aber daraus zu krystallisiren. — Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit brauner Farbe aufgelöst, und dabei in Pininsäure umgewandelt, welche durch

Wasser aus der Auflösung niedergeschlagen wird. Wird diese erhitzt, so bildet sich Kohle und Gerbstoff. Von Salpetersäure, die dieselbe schwer angreift, wird sie in ein gelbes Harz verwandelt, welches electronegativer ist, als die Silvinsäure. Bei der Destillation wird sie zersetzt und in einer gewissen Periode, wenn ungefähr $\frac{1}{3}$ abdestillirt ist, in Pininsäure verwandelt, die sich außerdem auch unter den Destillations-Producten findet, und sowohl in der Retorte als in der Vorlage mit anderen Zersetzungs-Producten gemengt ist, welche Unverdorben näher zu bestimmen gesucht hat.

Was ihre Salze betrifft, so ist die Silvinsäure der Pininsäure so ähnlich, daſs z. B. die eben erwähnten Verbindungen von Silberoxyd auch hier hervorgebracht werden. Ihre Salze krystallisiren nicht, zeigen aber doch Neigung dazu. Ein saures Kalisalz, welches beim Vermischen einer Auflösung der Säure in Alkohol mit einer Auflösung des neutralen Salzes in Alkohol erhalten wird, krystallisirt nach einiger Zeit in feinen Nadeln heraus.

Diesem jungen Chemiker, der so seinen eigenthümlichen Weg zu Entdeckungen geht, muſs man Ausdauer und günstige Umstände zur Fortsetzung seiner Untersuchungen wünschen. Auch wäre es für diejenigen, die von seinen Arbeiten Nutzen haben sollen, ein wesentlicher Umstand, wenn sich Unverdorben ein wenig mehr bemühte, seine an Thatsachen so reiche Abhandlungen in einer mehr überdachten Ordnung zu redigiren, so daſs sie eine leichter faſsliche Uebersicht seiner Entdekkungen und Arbeiten darböten; denn in ihrem bisherigen Zustand ist ihr Studium eine ziemlich beschwerliche Arbeit gewesen.

Lie-

Pflanzenfarben. Indigo.

Liebig *) hat über die Reduction des Indigo's ähnliche Versuche wie ich (vorherg. Jahresb. pag. 256.) angestellt. Da er dabei zu ähnlichen Resultaten und Schlüssen gelangt ist, so halte ich es für überflüssig, sie hier noch besonders anzuführen. Seine wichtige Untersuchung über die Zersetzung des Indigo's durch Salpetersäure werde ich weiter unten anführen.

Farbstoff im Krapp.

Robiquet und Collin haben ihre Versuche über den Farbstoff des Krapps, wovon ich das Hauptresultat im Jahresb. 1828., pag. 265., anführte, fortgesetzt. Sie haben gezeigt, daſs, nachdem der Krapp durch das erste Auspressen Alizarin gegeben hat, und er nachher zweimal nach einander eine halbe Stunde lang jedesmal mit dem 4fachen Gewicht Wassers behandelt und ausgepreſst worden, der gelbe Farbstoff fortgeschafft ist, dessen Abscheidung sonst Monate lang fortgesetztes Auswaschen erfordert; die ausgepreſste Masse wird dann mit 5 bis 6 Th. Wassers übergossen, worin $\frac{1}{2}$ Th. Alaun aufgelöst ist. Hierdurch wird die schön rothe Auflösung erhalten, aus der man nachher den schönen Krapplack niederschlägt. Bei späteren Untersuchungen haben sie gefunden, daſs der vom Alizarin befreite und durch Pressen ausgewaschene Krapp, bei der Digestion mit Aether, an diesen einen purpurrothen Stoff abgibt, welcher sich in schönen Nadeln sublimiren läſst **). Seine Auflösung ist dunkelroth, und auch von Alkali wird er mit hellrother Farbe aufgelöst. — Dieser Farbstoff scheint also mit dem Alizarin nahe verwandt zu sein. Eine, sowohl in wissen-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 269.

**) Journal de Pharm. XIII. 447.

schaftlicher als technischer Hinsicht ganz wichtige Entdeckung von ihnen ist, dafs der Farbstoff des Krapps nicht von Schwefelsäure zerstört wird, während die übrigen Bestandtheile dadurch verkohlt werden. Sie präpariren daher eine Krappkohle, welche den Farbstoff rein enthält. Sie wird erhalten, wenn 1 Th. gepulverter Krapp mit ½ oder ⅔ concentrirter Schwefelsäure vermischt, und so einige Tage stehen gelassen wird; die übrigen Bestandtheile des Krapps werden dann zerstört, und es bleibt eine schwarze, kohlige Materie, aus der mit Wasser alles von der Säure aufgelöste, so wie die freie Säure selbst gut ausgewaschen wird. Aus der kohligen Masse kann nachher der Farbstoff durch Alkohol, und zum Färben vermittelst einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Kali oder auch durch Kochen mit einer Auflösung von Alaun ausgezogen werden. In der alkalischen Auflösung färbt man wie in gewöhnlicher Krapp-Auflösung, und hat dabei den Vortheil, dafs das Alkali verhindert, dafs sich die Farbe auf keine andere, als nur gebeitzte Stellen befestigt. Wird der Farbstoff mit Alaunwasser aus der Krappkohle ausgezogen, so kann daraus auf die gewöhnliche Art Krapplack gemacht werden.

Alizarin, neue Bereitungsart.

Kuhlmann *) hat die Krappwurzel untersucht, um die Angaben von Robiquet und Collin zu controlliren. Ihre Angaben über das Alizarin bestätigte er, und er scheint zu glauben, dafs die von ihm früher angegebene Krystallisation des Krapp-Farbstoffs (Jahresb. 1825., pag. 207.) von eingemengtem, zweifach kohlensaurem Kali hergerührt habe. Für das Alizarin hat er eine

*) Dingler's Polytechn. Journ. XXVII. 205.

sicherere Gewinnungsart angegeben, als die von Robiquet und Collin ist (Jahresbericht 1828., pag. 265.). Die Krappwurzel wird mit vielem Wasser ausgezogen; hierdurch wird kein, oder wenigstens nur so sehr wenig Alizarin aufgelöst, dafs es gar nicht in Betracht kommt. Will man dabei Robiquet's und Collin's Methode zuerst anwenden, so hat man auf diese Art ein wenig Alizarin bekommen; darauf wird der Krapp gewaschen, getrocknet und mit Alkohol digerirt, so lange als dieser noch etwas auflöst. Die Auflösung wird abdestillirt, um den gröfsten Theil des Alkohols wieder zu bekommen, und der Rückstand darauf mit Wasser und Schwefelsäure vermischt. Das Alizarin wird abgeschieden und auf dem Filtrum so lange mit Wasser ausgewaschen, als das ablaufende noch freie Säure enthält. Nach dem Trocknen ist der erhaltene Niederschlag in Aether löslich, woraus das Alizarin in krystallinischen gelben Flittern anschiefst. Durch Sublimation, wobei es etwas zersetzt wird, erhält man es in glänzenden Nadeln.

Xanthin.

Bei diesen Versuchen fand Kuhlmann auch eine Methode, den gelben Farbstoff der Krappwurzel, den er Xanthin nennt, zu isoliren. Man erhält denselben aus der mit Schwefelsäure gefällten Flüssigkeit, wenn die Säure durch im Ueberschufs zugesetzten Bleizucker niedergeschlagen wird; man filtrirt dann und versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak. Hierdurch fällt eine rosenrothe Verbindung von Xanthin mit Bleioxyd nieder, die man auswäscht und durch Schwefelsäure zersetzt. Die überschüssig zugesetzte Säure wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, die Flüssigkeit zum Extract abgedampft, und dieses mit Alkohol

behandelt, welcher das Xanthin auflöst, und dasselbe nach dem Verdunsten zurückläfst.

Folgende Bereitungsmethode hält er gleichwohl für vortheilhafter. Der Krapp wird mit Alkohol extrahirt, und nach der partiellen Abdestillirung des Alkohols das Extract eingetrocknet; dieses wird nun mit Wasser behandelt, welches das Xanthin und einige andere Stoffe auflöst, das Alizarin aber zurückläfst. Die Flüssigkeit wird filtrirt und mit einer Auflösung von Bleizucker im Ueberschufs versetzt. Dadurch schlägt sich mit dem Bleioxyd ein brauner Pflanzenstoff nieder, welchen Niederschlag man abfiltrirt. Die klare Flüssigkeit wird so lange mit Barytwasser vermischt, als noch ein rother Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Barytwasser ausgewaschen, weil reines Wasser einen Theil des Farbstoffs auflöst. Der Niederschlag wird darauf mit Schwefelsäure zersetzt, deren Ueberschufs man mit Barytwasser wegnimmt; man filtrirt dann, dampft zur Trockne ab, und zieht die Masse mit Alkohol aus, welches das Xanthin auflöst.

Nach Verdampfung des Alkohols bleibt dieses in Gestalt eines zähen, rothgelben Extracts, mit Spuren von Krystallisation, zurück. Es schmeckt zuerst süfslich, hintennach bitter; es riecht wie die Krappwurzel; in Wasser und in Alkohol ist es leichtlöslich, auch etwas in Aether. Säuren ändern seine Farbe in reines Gelb um, Alkalien färben dasselbe roth. Der europäische Krapp enthält mehr Xanthin als der levantische.

Farbstoff des Weins.

Chevallier *) hat gezeigt, dafs die, als Probe auf ächten rothen Wein, empfohlene Pott-

*) A. a. O. p. 293.

aschen-Auflösung ein zuverlässiges Mittel ist, daſs sie den Farbstoff nicht niederschlägt, daſs sie denselben aber, je nach dem Alter des Weins, bouteillengrün oder bräunlich-grün färbt, daſs die ebenfalls als Probe empfohlene Auflösung von essigsaurem Bleioxyd nicht anwendbar ist, weil sie in erweislich ächten Weinen veränderlich gefärbte Niederschläge hervorbringt. Dasselbe gilt vom Bleiessig, der Zinnauflösung und dem Kalkwasser. Das Ammoniak kann wie die Pottasche angewendet werden; und auch Kalithonerde gibt, nach dem Vorschlage von Nees von Esenbeck *) eine sichere Probe. Robiquet und Collin wollen den rothen Farbstoff des Weins krystallisirt erhalten haben.

Bitterer Stoff in *Cassia fistula.*

Nach Caventou enthält das Alkohol-Extract der Röhren-Cassie, nach der Behandlung mit Wasser, welches Harz ungelöst läſst, einen bitteren Stoff, der durch Fällung mit Bleizucker und Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas isolirt werden kann. Er schmeckt äuſserst bitter, krystallisirt nicht, gibt mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure schwerlösliche Niederschläge, wird aber nicht von Essigsäure, Gerbstoff oder Alkalien gefällt.

Bitterer Stoff in *Cicuta virosa.*

Gische hat den giftigen Bestandtheil aus dem Saamen von *Cicuta virosa* auf folgende Art abgeschieden: der Saamen der frischen Pflanze wurde zerquetscht, und mit gebrannter Talkerde oder mit Kali destillirt. Das Destillat war alkalisch, gelb und roch durchdringend narcotisch. Das Ammoniak wurde genau mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab-

---

*) Vergl. m. Lehrb. der Chemie. III. p. 947.

gedampft und nachher durch wasserfreien Alkohol, der das Ammoniaksalz ungelöst liefs, der bittere Stoff ausgezogen, der nach Verdunstung des Alkohols erhalten wurde. Er krystallisirt nicht, ist nicht alkalisch, ist in Wasser und Alkohol auflöslich, ist sehr giftig und wird von Galläpfelinfusion gefällt. Jod bewirkt in seiner Auflösung einen fleischrothen, starken Niederschlag; und von Zinn- und Quecksilberoxydul-Salzen wird er stark und mit gelber Farbe, von Blei- und Silbersalzen mit grauweifser, von Alaun nicht gefällt. Von weinsaurem Antimonoxyd-Kali und von kohlensaurem Alkali wird er mit schwarzer, von Kalk- und Barytwasser und deren Salzen mit weifser Farbe niedergeschlagen, nicht aber von Phosphorsäure oder Oxalsäure. Man könnte fragen, ob nicht die Niederschläge mit Kalk und Baryt von Schwefelsäure herrührten.

Bitterer Stoff in der Digitalis.

Zu den von Le Royer (1826. p. 245.) angeführten Versuchen über die Digitalis gehören nun noch folgende von Dulong d'Astafort. Das Wasser-Extract wird mit Alkohol behandelt, filtrirt, und zur Abscheidung von ein wenig Kali mit Weinsäure vermischt; darauf abgegossen und mit Bleizucker gefällt, filtrirt und der Ueberschufs von Bleizucker durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Der gröfste Theil des Alkohols wird darauf abdestillirt, der Rückstand eingetrocknet und mit Essigäther behandelt, welcher den bitteren Stoff auflöst und einen möglichen Gehalt von Zucker zurücklassen würde. In Schwefeläther ist der bittere Stoff unauflöslich. Mit Talkerde behandelt verräth er keinen Gehalt einer vegetabilischen Base. Dieser Stoff ist rothgelb, bitter, erweicht, und läfst sich in der Wärme in Fäden

ziehen, wird in der Kälte spröde und hart, in der Luft schwach feucht, ist leicht in Alkohol und Wasser löslich, wird von Bleiessig und Galläpfelinfusion gefällt, gibt aber bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak.

Schillerstoff.

Raab *) glaubt einen eigenen Pflanzenstoff entdeckt zu haben, den er *Schillerstoff* nennt; er soll in der Quassia enthalten, und die Ursache des Farbenspiels der Tinctur sein, die beim Durchsehen gelb und bei auffallendem Licht blau erscheint. Er hat jedoch diesen Stoff noch nicht isolirt dargestellt. Martius glaubt, daſs er auch in der Rinde der Roſskastanie enthalten sei.

Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe. a) Durch Salpetersäure. Eigene Säure von Stärke.

Wenn man, nach Tünnermann **), über 1 Th. Stärke 6 Th. Salpetersäure von 1,295 spec. Gewicht und 2 Th. Wasser bis zur Trockne und völligen Verkohlung des Rückstandes abdestillirt, so findet man in dem Destillat eine Säure, welche, nach der Sättigung der sauren Flüssigkeit mit Alkali, durch Bleizucker niedergeschlagen und vermittelst Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich und ist krystallisirbar. Sie bildet mit Kalk- und Baryterde in Wasser schwerlösliche, jedoch vollständig auflösliche Salze, und eigenthümliche Salze mit Kali und Natron. Das Ammoniaksalz wird bei der gelindesten Erwärmung braun.

Kohlenstickstoffsäure.

Ueber die Substanz, die sich bei der Zerstörung des Indigo's durch Salpetersäure bildet, und die schon längst unter dem Namen Indigbitter bekannt gewesen ist, hat Liebig eine Untersu-

*) Kastner's Archiv. X. 121.

**) Jahrb. d. Ch. und Ph. XIX. 121.

chung angestellt *), und hat von ihr gezeigt, dafs sie eine eigene Säure ist, die er *Kohlenstickstoffsäure* (*Acide carbazotique*) nennt. Nach folgender Methode erhält man dieselbe rein: Man trägt gröblich zerstofsenen guten Indigo nach und nach in kleinen Portionen in ungefähr 8 bis 10 mal so viel mäfsig starke Salpetersäure ein. Er wird dabei mit heftigem Aufbrausen zersetzt; wenn sich der Schaum gesetzt hat, erhitzt man die Masse zum Kochen, und giefst nachher noch so lange in kleinen Quantitäten concentrirte Salpetersäure hinzu, als noch Entwickelung von Stickstoffoxydgas entsteht. Sobald alles, was die Salpetersäure in der Flüssigkeit zerstören kann, von ihr zerstört ist, läfst man sie erkalten, wobei die Kohlenstickstoffsäure in gelben glänzenden Nadeln anschiefst. Bei guter Leitung dieser Operation bleibt weder Harz noch Gerbstoff (die gewöhnlichen Producte von der Einwirkung der Salpetersäure) in der Flüssigkeit zurück. Die saure Mutterlauge gibt mit Wasser einen bedeutenden Niederschlag. Derselbe gibt, nach dem Auswaschen und nachherigem Auflösen in kochendem Wasser, eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure, die beim Erkalten krystallisirt. Diese Säure schmilzt in der Wärme und läfst sich unverändert sublimiren. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ist sie deshalb merkwürdig, dafs sie keinen Wasserstoff enthält.

Liebig fand sie aus Kohlenstoff 36,081, Stickstoff 16,114 und Sauerstoff 47,205 zusammengesetzt, was, in Atome verwandelt, 15 At. Kohlen-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 72. Kastner's Archiv. XIII. 353.

stoff, 6 At. Stickstoff und 15 At. Sauerstoff gibt. Ihre Sättigungscapacität ist 3,265 oder $\frac{1}{15}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Bei seinen ersten Versuchen war das analytische Resultat etwas anders ausgefallen, weil sich bei dem Trocknen eine Portion Säure unverändert verflüchtigt hatte; in einer späteren Abhandlung ist dieſs von ihm berichtigt worden. Die Eigenschaft dieser Säure, detonirende Salze zu bilden, gab zu der Vermuthung Anlaſs, daſs diese Salze Doppelsalze mit Salpetersäure seien; aber Liebig fand, daſs das empfindlichste aller Reagentien auf freie Salpetersäure, eine Auflösung von löslichem Indigblau in Wasser, davon nicht verändert werde, und daſs sie bei dem Verbrennen mit chlorsaurem Kali weder salpetrichte Säure noch Stickstoffoxydgas entwickele. Auch sind von Liebig die Salze von dieser Säure mit den Alkalien, den Erden und einigen Metalloxyden beschrieben worden.

Indigsäure.

Unter der Anleitung von Liebig hat Buff *) einige andere, bei derselben Gelegenheit sich bildende Körper, nämlich die Indigsäure und das Indigharz untersucht. Buff bereitete die Säure auf folgende Art: Zu verdünnter kochender Salpetersäure wurde das Pulver von dem besten Indigo in kleinen Antheilen geschüttet, so lange die Säure noch davon zersetzte. Die Zersetzung geht sehr rasch vor sich; das sich entwickelnde Gas besteht aus gleichen Volumtheilen Kohlensäure und Stickstoffoxydgas. Die kochendheiſse Flüssigkeit wurde von dem ungelösten braunen Pulver abfiltrirt, und beim Erkalten derselben schoſs die Indigsäure an. Durch anhaltende Digestion

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 38.

mit feingeriebener Bleiglätte verliert die Säure ihre Farbe, die von aufgelöstem Harz herrührt; wird die mit dem Bleioxyd digerirte Flüssigkeit noch heifs mit Schwefelsäure vermischt und filtrirt, so schiefst beim Erkalten die Indigsäure farblos an. Wäre sie nicht farblos, so würde sie es durch erneuerte Behandlung mit Bleioxyd werden. Man bekommt ungefähr $\frac{1}{5}$ vom Gewicht des Indigo's Indigsäure. Sie ist sublimirbar und läfst sich in offener Luft entzünden. In kochendheifsem Wasser ist sie etwas auflöslich, aber von kaltem bedarf sie mehr als 1000 Th. zur Auflösung. Durch Salpetersäure wird sie in Kohlenstickstoffsäure umgeändert. Von Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor erleidet sie keine Veränderung. Nach Buff besteht sie aus Wasserstoff 2,417, Stickstoff 7,225, Kohlenstoff 49,244 und Sauerstoff 44,114; er hält es jedoch für möglich, dafs Wasserstoff nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört. Er fand, dafs sie eine Quantität Basis sättigt, deren Sauerstoff $\frac{1}{16}$ von dem der Säure ist, und dafs ihr Atomgewicht ganz mit dem der Kohlenstickstoffsäure übereinkommt. Wie man auch die gefundenen Zahlen (die überdiefs durch wiederholte Analysen bestätigt wurden) wenden mag, so entstehen immer Brüche in den Atomengewichten; enthält z. B. die Säure Wasserstoff, so ist sie $= 14O + 6H + 1\frac{1}{4}N + 18\frac{3}{4}C$, und ohne Wasserstoff $= 16O + 1\frac{1}{4}N$ und $18\frac{3}{4}C$. Das einzige wohl übereinstimmende Verhältnifs war, dafs sich, wie im Indigo, das Volum des Kohlensäuregases zu dem des Stickgases $= 15:1$ verhielt. Wahrscheinlich ist indessen bei dieser Untersuchung irgend ein analytischer Fehler begangen worden, an den man nicht gedacht hat.

Die braune, bei der Bildung der Indigsäure ungelöst bleibende Substanz, ist das Indigharz. Es ist mit Salpetersäure zu einem ölartigen Liquidum, einer Art künstlichen Gerbstoffs, verbindbar. Um dasselbe rein zu erhalten, wurde das braune Pulver mit Wasser ausgekocht, darauf in kohlensaurem Natron aufgelöst, und daraus durch eine Säure niedergeschlagen. Seine Menge beträgt ungefähr $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Indigo's. In reinem Zustand ist es sowohl in Wasser als Alkohol unlöslich, aber sowohl in kaustischen als kohlensauren Alkalien auflöslich, und geht überhaupt mit Salzbasen Verbindungen ein. 100 Th. desselben verbinden sich mit 87,44 Th. Bleioxyd. Es war zusammengesetzt aus Wasserstoff 2,101, Stickstoff 13,208, Kohlenstoff 56,281 und Sauerstoff 28,41; aber auch diese Zahlen lassen sich nicht auf ganze relative Atomengewichte reduciren. — Die Zusammensetzungs-Verhältnisse dieser Körper sind von zu grofsem Interesse, als dafs wir sie nicht von Liebig's geschickter Hand ausgemittelt zu sehen hoffen dürften.

Alkohol, seine höchste Dichtigkeit.

Bekanntlich zieht sich der Alkohol, beim Vermischen mit Wasser, allmählig immer mehr in dem Verhältnisse der zugesetzten Wassermenge zusammen, und kommt dann zu einem Maximum, von dem aus die Zusammenziehung wieder geringer wird. Rudberg *) hat durch Versuche gefunden, dafs dieses Maximum von Contraction bei einem Procentgehalt von Alkohol zwischen 53,9 und 54 eintrifft, und dafs das spec. Gewicht des Gemenges bei $+15^{\circ} = 0,927$ ist. Diefs kommt mit dem Verhältnifs überein, dafs sich 1 Atom

*) K. V. Acad. Handl. 1827. p. 1.

Alkohol mit 3 Atomen Wasser verbunden hat, und beträgt nach der Rechnung 53,939 Volumtheile Alkohol auf 49,836 Volumtheile Wasser, die sich um 3,775 Volumtheile gerade zu 100 zusammengezogen haben.

Alkoholgehalt des Weins.

Julia-Fontenelle *) hat eine grofse Anzahl von Destillations-Versuchen angestellt, um den Alkoholgehalt der französischen Weine zu bestimmen; seine Resultate weichen sehr von den vor mehreren Jahren von Brande bekannt gemachten ab. Der stärkste war 20jähriger Rivesaltes, der 23,4 Proc. 6gradigen (d. i. von 49 Proc.) Branntwein gab. Im Allgemeinen enthielten die Weine der östlichen Pyrenäen von 20 bis 23 Procent. Bordeauxweine dagegen und Graves, Hermitage, Champagner, Burgunder u. a. bei uns häufiger vorkommende variiren zwischen 12 und 16 Procent. Diese Gehalte an Spiritus scheinen jedoch gar zu niedrig ausgefallen zu sein, wenn anders nicht ein Mifsgriff in der Angabe von Fontenelle's Alcool à 19 degrès liegt.

Zusammensetzung des Alkohols.

Duflos **) hat verschiedene Untersuchungen über den Alkohol angestellt. Er fand seine Zusammensetzung durch Verbrennung mit Kupferoxyd ganz so, wie sie nach de Saussure's letzter, von Gay-Lussac berechneter Analyse schon lange angenommen war. Nachher untersuchte er die Wirkung der Schwefelsäure darauf. Diese Untersuchungen haben zum Endzweck zu zeigen, dafs die Bildung der Weinschwefelsäure in keinem nothwendigen Zusammenhang mit der Aetherbildung steht, und dafs sie beide, obgleich sie

*) Journ. de Ch. med. III. 332.

**) Kastner's Archiv. XII. 129

beide in einem Gemische von Schwefelsäure und Alkohol statt finden, von einander unabhängig sein können. Das Gemische von Schwefelsäure und Alkohol, wovon gewöhnlich der Aether destillirt wird, gibt, wenn es nicht erwärmt wird, nur Weinschwefelsäure und keinen Aether. Nach den Versuchen von Duflós entsteht die Weinschwefelsäure durch Wasserbildung, indem sich 1 Th. Schwefelsäure in $\dot{S}H^3$, und ein anderer Theil in Weinschwefelsäure umwandelt, dadurch, dafs sie, nach dem Verlust von Sauerstoff, aufnimmt, was nach der Wasserbildung vom Alkohol übrig bleibt. Als er 4 Th. Schwefelsäure von 1,763 spec. Gew. (d. h. $\dot{S}H^2$) und 1 Th. wasserfreien Alkohol anwandte, erhielt er $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure wieder, $2\frac{1}{2}$ Th. hatten sich in Weinschwefelsäure umgewandelt. Ein ähnlicher Versuch mit $\dot{S}H^2$ ist von Mosander angestellt worden, mit dem Erfolge, dafs als Säure und Alkohol eiskalt und in so kleinen Portionen mit einander vermischt wurden, dafs keine Erwärmung entstand, keine Weinschwefelsäure gebildet wurde, dafs aber das Gemische viel von dieser Säure enthielt und sich bräunte, als es bis zu $+90^\circ$ erhitzt wurde. Duflos fand, dafs $\dot{S}H^3$ keine Weinschwefelsäure hervorbringt. Als aber der Alkohol in einem feinen Strom in die bis zum Kochen erhitzte Säure geleitet wurde, so bildete sich Aether, schweflichte Säure und die Stoffe, welche die Säure schwärzen, aber keine Weinschwefelsäure. Duflos berechnet, dafs von 100 Th. Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.), die mit 41,4 Th. wasserfreiem Alkohol vermischt werden, 88 Th. in Weinschwefelsäure, und 22 in wasserhaltigere Schwefelsäure verwandelt werden.

Diese Berechnung, die sich darauf gründet, daſs der in der Weinschwefelsäure enthaltene Stoff Sauerstoff enthalte, kann nicht richtig sein. In dem Weinöl fand Duflos, gegen die Behauptung von Hennel (Jahresb. 1828. p. 276.), keine Schwefelsäure; er glaubt es aus $O^2 C^4 H^5$ zusammengesetzt. Wir werden weiter unten sehen, daſs dem nicht so ist.

Zusammensetzung des Alkohols, Aethers und Weinöls.

Dumas und Boullay d. j. *) haben eine Untersuchung über die Zusammensetzung des Alkohols, Aethers und des Weinöls angestellt, und scheinen diesen Gegenstand nun ganz in's Klare gebracht zu haben. Das Resultat ihrer Analyse vom Alkohol gab:

	Versuch.	Atome.	Rechnung.
Kohlenstoff	52,37	2	52,650
Wasserstoff	13,31	6	12,896
Sauerstoff	34,71	1	34,454.

Daſs der Wasserstoffgehalt in etwas die Berechnung übersteigt, kommt von der Unmöglichkeit, bei den Versuchen alle Feuchtigkeit zu entfernen.

Die Analyse vom Aether gab folgendes Resultat:

	Versuch.	Atome.	Rechnung.
Kohlenstoff	65,05	10	65,31
Wasserstoff	13,85	4	13,33
Sauerstoff	21,24	1	21,36.

Hierdurch sind demnach die schon längst von Gay-Lussac aus dem, mit den Resultaten von de Saussure's Versuchen verglichenen, specifischen Gewicht der Gase, gezogenen Schlüsse über die Zusammensetzung dieser Körper vollkommen bekräftigt.

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 294.

Das Weinöl fanden sie aus 89 Th. Kohlenstoff und 11 Th. Wasserstoff zusammengesetzt, was genau C^2H^3 entspricht.

Zusammensetzung der Weinschwefelsäure.

Die in der Weinschwefelsäure enthaltene Substanz ist Weinöl. Sie analysirten die weinschwefelsauren Salze von Baryt, Kupferoxyd und Bleioxyd; letzteres war jedoch ein saures Salz. Daraus ergab es sich, dafs die Weinschwefelsäure aus $\ddot{S}+2C^2H^3$ oder aus 1 Atom Unterschwefelsäure und 2 Atomen Weinöl besteht; und in allen diesen Salzen waren 5 Atome Krystallwasser enthalten. Die Bildung des Weinöls bei der Aetherbereitung rührt von der Zersetzung der Weinschwefelsäure in Schwefelsäure, schweflichte Säure und Weinöl her. Hierbei entstand jedoch die Frage, ob nicht vielleicht auch die Weinschwefelsäure aus 2 At. Schwefelsäure und 2 At. ölbildendem Gas zusammengesetzt betrachtet werden könne; denn da die Säure nicht wasserfrei erhalten werden kann, und auch aus ihren Salzen sich das Wasser nicht, ohne anfangendes Erscheinen von Weinöl, vollständig austreiben läfst, so enthält sie, wenn man ihr ein Atom Wasser zulegt, die Bestandtheile in dem Verhältnifs wie $2\dddot{S}+4CH^4$. Ohne sich für die eine oder die andere Ansicht entschieden zu erklären, scheinen sie doch die letztere als die wahrscheinlichste zu betrachten.

Aetherarten, die Säuren enthalten; ihre Zusammensetzung.

Dumas und Boullay haben diese Arbeit fortgesetzt, und sie auch auf die Analyse derjenigen Aetherarten erstreckt, welche Säuren enthalten *); und obgleich diese Arbeit schon in das Jahr 1828 fällt, so glaubte ich doch diese ganze

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVII. 15.

interessante Reihe ihrer Untersuchungen über die Aetherarten, da sie mir noch vor dem Druck von diesem Theil des Jahresberichts bekannt wurden, schon hier anführen zu müssen.

Bekanntlich betrachteten Thénard, und nach ihm noch Andere, die Aetherarten mit Säuren als aus wasserfreier Säure und Alkohol zusammengesetzt. Aus Gründen, die ich im Th. III. meines Lehrbuchs der Chemie, p. 1035., entwickelte, und nach dem, was ich schon im vorigen Jahresbericht, pag. 275., anführte, hielt ich es für richtiger, diese Verbindungen als aus Aether und wasserhaltiger Säure zusammengesetzt zu betrachten. Der Unterschied in dieser Ansicht besteht also hauptsächlich darin, daſs nach der einen 1 Atom Wasser zum Aether gelegt wird, wodurch Alkohol entsteht, und nach der anderen 1 At. Wasser zur Säure, wodurch die Flüssigkeit folglich Aether enthielte, und dadurch die die Aetherarten characterisirenden Eigenschaften bekäme.

Dumas und Boullay haben gezeigt, daſs dieses Atom Wasser, dessen ungleiche Position den Unterschied ausmachte, gar nicht in den Aetherarten enthalten ist, sondern daſs, wenn eine solche Aetherart vermittelst einer alkalischen Auflösung in Alkohol und Säure zerlegt wird, der darin enthaltene Aether durch Aufnahme von einem Atom Wasser aus der alkalischen Auflösung in Alkohol verwandelt wird. Sie haben auſserdem 4 solcher Aetherarten verbrannt und ihre elementare Zusammensetzung bestimmt, wobei das Resultat vollkommen die oben angeführte Ansicht bestätigte.

Salpeteräther gab folgendes Resultat:

Ge-

	Gefunden.	Atomenzahl.		Berechnet.
Sauerstoff	41,46	2	4	42,32
Wasserstoff	6,85	5 oder	10	6,60
Kohlenstoff	32,69	2	4	32,35
Stickstoff	19,00	1	2	18,73.

Diefs stimmt vollkommen mit der Vorstellung überein, dafs der Salpeteräther aus $NO^3 + OC^4H^{10}$, oder aus 1 Atom salpetrichter Säure und 1 Atom Aether zusammengesetzt ist. Das specifische Gewicht seines Gases fanden sie bei $0^m,76 = 2,627$, was mit dem spec. Gewicht übereinstimmt, welches er haben mufs, wenn sich ein Volum salpetrichte Säure und 1 Volum Aether ohne Condensation verbunden haben.

Essigäther war zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atomenzahl.		Berechnet.
Sauerstoff	36,426	1	4	36,00
Wasserstoff	8,755	4 oder	16	8,98
Kohlenstoff	54,820	2	8	55,02.

Diefs stimmt völlig mit einem analogen Verhältnifs wie bei dem Salpeteräther überein, und gibt die Formel $O^3C^4H^6 + OC^4H^{10}$, oder 1 At. wasserfreie Essigsäure und 1 At. Aether.

Beim Wägen des Essigäther-Gases ergab es sich, dafs dieser Aether sehr lange noch Alkohol zurückbehält, und dafs er, um davon ganz befreit zu werden, 12 bis 15mal mit Wasser gewaschen, und darauf über Chlorcalcium destillirt werden mufs; bei dieser Reinigung stieg das spec. Gewicht des Gases allmählig von 2,5 zu 3,06. Nimmt man an, dafs sich die 7 einfachen Volumen zu einem einzigen Volum vereinigt haben, so wiegt das Gas dieses Aethers nach der Rechnung 3,0634.

Benzoëäther bestand aus:

	Gefunden.	Atomenzahl.	Berechnet.
Sauerstoff	19,10	4	20,10
Wasserstoff	7,87	22	6,90
Kohlenstoff	73,32	19	73,00

was vollkommen mit einem Atom Benzoësäure und einem Atom Aether, $= O^3 C^{15} H^{12} + O C^4 H^{10}$, übereinkommt; und sein Gas wog 5,409 bei $0^m,76$. Wenn sich die 45 einfachen Volumen zu 4 Volumen Aether condensirt haben, so wiegt sein Gas 5,45.

Um zu diesen Versuchen den Aether frei von Alkohol und Benzoësäure zu bekommen, wurde er in einem offenen Gefäſse mit Bleioxyd gekocht, bis daſs der Kochpunkt nicht höher stieg, was erst bei $+ 209^0$ der Fall war.

Oxaläther wurde von ihnen nach einer, von der gewöhnlichen etwas abweichenden, Methode bereitet; sie vermischten nämlich 2 Th. Kleesalz mit 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol, destillirten davon alle Flüssigkeit ab, gossen den Alkohol von dem zugleich übergegangenen Aether ab, cohoborbirten ihn noch einmal über die Masse in der Retorte, setzten hierauf noch eine Portion Alkohol zu, und erhielten so bei der dritten Destillation eine neue Portion Aether. Der Alkohol wurde davon abgegossen, der Aether zuerst mit Wasser geschüttelt, und darauf über Bleioxyd gekocht, bis der Kochpunkt unveränderlich blieb, was zwischen $+ 183^0$ und 184^0 eintraf, worauf der Aether abgegossen und für sich destillirt wurde.

Seine Zusammensetzung war:

	Gefunden.	Atomenzahl.		Berechnet.
Sauerstoff	43,77	2	4	43,43
Wasserstoff	6,62	5 oder	10	6,77
Kohlenstoff	49,61	3	6	49,80

was mit $C^2O^3 + OC^4H^{10}$ übereinstimmt. Das spec. Gewicht seines Gases fanden sie bei $0^m,76 = 5,087$, und wenn sich die 10 einfachen Volume zu einem Volum Aether condensirt haben, so wiegt es 5,078.

Man kann also sagen, dafs die Zusammensetzung dieser Aetherarten mit einer Gewifsheit ausgemittelt worden ist, die wir gegenwärtig vollkommen nennen müssen.

Bei ihren Versuchen über die Zersetzung des Oxaläthers durch Alkali fanden sie, dafs 100 Th. Aether 48,98 Th. Oxalsäure und 62,18 Th. Alkohol geben, was 11,16 mehr beträgt, als der Aether wog. Diese Gewichts-Vermehrung kommt natürlicherweise von dem Wasser her, welches der Aether bei seiner Umwandelung in Alkohol aufnahm, dessen Menge nach der Rechnung 12,24 beträgt. Da bei einem solchen Versuch unmöglich ein Verlust vermieden werden kann, so kann man keine nähere Uebereinstimmung mit der Theorie erwarten.

Bei dem Versuche, in Oxaläther Ammoniakgas zu condensiren, erhielten sie nur halb so viel Alkohol und ein eigenes Salz, welches sie untersuchten. Dasselbe ist schon vor ihnen von Bauhof beschrieben worden, mit dessen Arbeiten sie unbekannt gewesen zu sein scheinen. Sie fanden, dafs dieses Salz Ammoniak enthält, in Verbindung mit einer eigenen Säure, die in so fern mit der Weinschwefelsäure Analogie hat, als sie aus 2 Atom. Oxalsäure und 4 Atom. ölbildendem Gase besteht, und eben so viel Basis sättigt, wie ein Atom reine Oxalsäure. Sie nennen dieselbe *Weinoxalsäure* (Acide oxalo-vinique), und sie entsteht dadurch, dafs bei der Vereinigung des Ammoniaks

mit dem Oxaläther dieser, die Hälfte des Kohlenwasserstoffs, in Verbindung mit allem Wasser, als Alkohol, fahren läſst und die andere Hälfte in Verbindung mit der Säure zurückbehält, deren Zusammensetzung dann durch $\dddot{C}+CH^2$ repräsentirt werden kann. Die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes läſst sich durch $NH^3+2\dddot{C}CH^2$ ausdrücken, oder auch, wenn man diese Salze als Doppelsalze betrachtet, wie ich weiter unten zeigen werde, durch $NH^3\dddot{C}+CH^2\dddot{C}$.

Die Verfasser haben die Fortsetzung der Untersuchung über die Weinoxalsäure, ihre Eigenschaften und ihre übrigen Salze versprochen.

Nach dieser Exposition will ich nun noch einige Worte über die theoretischen Speculationen sagen, zu denen Dumas und Boullay durch diese Arbeit geleitet worden sind. Sie betrachten das ölbildende Gas als eine dem Ammoniak analoge Salzbasis, gerade so aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, wie es das Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff sei. Der Aether ist ein Hydrat von dieser Basis, der Alkohol ein zweites Hydrat davon. Sie halten diese Basis sogar für ein ganz starkes Alkali, und sagen: „l'hydrogène bicarboné joue le rôle d'un alcali très puissant, doué d'une capacité de saturation égale à celle de l'ammoniaque, qui en offrirait peut-être la pluspart des réactions, s'il était, comme lui, soluble dans l'eau.“ Hieraus folgt also, daſs die säurehaltigen Aetherarten Salze von diesem Alkali mit den darin enthaltenen Säuren sind, und wie die neutralen Ammonium-Salze ein Atom Wasser als nothwendigen Bestandtheil enthalten. Die weinschwefelsauren und weinoxal-

sauren Salze sind dann als Doppelsalze von derselben Basis und einer zweiten Salzbasis mit Schwefelsäure und Oxalsäure zu betrachten. Sie glauben diese Ansicht durch Chevreul's Untersuchung einiger Fettarten bekräftigt, wie z. B. des Wallraths, das von Alkali in fette Säuren und Aethal zerlegt wird, welches letztere sie als eine von den Säuren geschiedene Basis betrachten, die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoff bestehe, der im Augenblicke der Abscheidung Wasser aufgenommen habe, in Folge dessen sie auch Fett und fette Oele als den Aetherarten und Salzen analog ansehen. Im Verfolge dieser Betrachtungen kommen sie zur Zusammensetzung des Zuckers, und zeigen dabei, dafs die Analysen vom Rohrzucker mit der Ansicht übereinstimmen, dafs er aus zwei Atomen Kohlensäure und einem Atom Aether, $= OC^4H^{10} + 2CO^2$, bestehe, was sich mit dem Gewicht von blofs $\frac{1}{2}$ Atom Wasserstoff von dem Resultate meiner Analyse von diesem Zucker unterscheidet *); die Analysen vom Traubenzucker dagegen stimmen mit einer Verbindung von einem Atom Kohlensäure und einem Atom Alkohol, oder $OC^2H^6 + CO^2$, überein, wodurch diese Zuckerarten bei der Gährung auf die Weise in Kohlensäure und Alkohol zerlegt werden, dafs der Traubenzucker blofs in seine Bestandtheile zerlegt wird, der Aether des Rohrzuckers aber, um sich in Al-

*) Diese Analyse gab $10O + 12C + 21H$, was die doppelte Atomenzahl von den Atomen in der vorhergehenden Formel ist, nach welcher die des Wasserstoffs nur zu 20 Atomen hätte ausfallen müssen, eine Abweichung, die jedoch nicht ganz in der Gränze der Beobachtungsfehler liegt, da sie bis zu $\frac{3}{10}$ Procent vom Gewicht des Zukkers geht.

kohol zu verwandeln, ein Atom Wasser aus der Flüssigkeit aufnimmt. Die Verfasser haben sich vorgenommen, durch directe Versuche über die Gährung und ihre Producte hierüber weiteren Aufschluſs zu bekommen.

Diese Ansichten sind von sehr groſsem Interesse, und können zu sehr unerwarteten Entwikkelungen in der Zusammensetzung der organischen Natur führen; aber man darf sie für nichts anderes halten, als für einen Versuch, die gegenseitigen Proportionen der Elemente, durch Association zu den Formeln anderer, wohl bekannter Zusammensetzungen, anschaulich und für das Gedächtniſs erleichternd zu machen. Wenn diese Ansicht in die Philosophie der Wissenschaft übergeht, wenn man annimmt, daſs Aether, Oele, Zucker, Salze von Säuren mit Kohlenwasserstoff sind, so würde man in der Wissenschaft allzu beschränkte Ansichten einführen, die, wenn auch von gewissen Fällen gerechtfertigt, unmöglich für alle gelten können. Diese Art von Vergleichungen hinken, wie man zu sagen pflegt, wie alle übrigen Vergleichungen, und sie sind nahe verwandt mit den oben angeführten Ideen und Ansichten von Boullay über die Haloïdsalze, nach denen Kochsalz und Natron analog sein sollen, weil jedes eine Verbindung von Natrium mit nur einem electronegativen Körper ist. Wenn die Eigenschaften der Verbindungen nichts gelten, oder bei den Zusammenstellungen, die man zur Abhandlung der Wissenschaft macht, und bei den Analogien, die man für die Benennungen wählt, nicht in Betracht kommen, sondern Alles sich ausschlieſslich nach Zusammensetzungs-Formeln richten soll, so hat es mit der Philosophie der Wis-

senschaft ein Ende; die Anwendung eines solchen Grundsatzes auf das Studium der organischen Chemie würde zuletzt bis auf Absurdität führen. Für eine solche würde ich es halten, wenn man, wie es Dumas und Boullay versucht haben, Benennungen einführen wollte, die auf eine solche Vorstellungsweise von der Zusammensetzung gegründet wären, und man z. B. den Oxaläther Oxalate d'hydrogène bicarboné hydraté, den Traubenzucker Bicarbonate d'hydrogène bicarboné bihydraté nennen wollte. Wenn man diese Zusammensetzungen näher betrachtet, so findet man, daſs sie sich noch nach anderen analogen Ausdrücken bezeichnen lassen, die durch die Auflösung der Zusammensetzung unter anderen Umständen gerechtfertigt werden; denn wenn auch die Zerstörung des Traubenzuckers durch die Gährung die hier angeführte Nomenclatur rechtfertigt, so kann man sich ihn doch als aus 1 At. Oxalsäure und 1 At. einer Basis zusammengesetzt vorstellen, die aus $C + 6H$ ($= \ddot{C} + CH^6$) besteht, so daſs Salpetersäure, wenn sie den Zucker zerstört, sich der Basis bemächtigt und sie zerstört, die Oxalsäure aber frei zurückläſst; aber man könnte auch behaupten, dieser Zucker sei aus $CH^4 + 2CO + OH^2$ oder aus 1 Atom Kohlenwasserstoff im Minimum, 2 At. Kohlenoxyd und 1 At. Krystallwasser zusammengesetzt, welche Bestandtheile, wenigstens zum Theil, bei der Destillation daraus erhalten werden. — Bekanntlich wird dieser Zucker beim Kochen mit einer Salzbase, und selbst einer so schwachen wie Bleioxyd, zersetzt und braun, wenn die Basis im Ueberschuſs vorhanden ist. Warum wird hier sowohl Säure als Base zersetzt, ungeachtet sie jede für

sich dadurch nicht zerstört werden? Auf der andern Seite aber vereinigen sich Säure und Base als Ganzes, wie ein electronegativer Körper mit einer gewissen Portion einer stärkeren Salzbase, was wohl nicht mit der Natur eines Salzes übereinstimmt.

Oelbildendes Gas, sagen Dumas und Boullay, ist ein starkes Alkali, wiewohl die Reactionen eines solchen wahrscheinlich deshalb fehlen, weil es unlöslich ist; aber seine Hydrate, Alkohol und Aether, sind ja auflöslich, und reagiren dennoch eben so wenig alkalisch, als sie basische Eigenschaften zeigen; wie es doch sonst immer mit den Hydraten der Basen der Fall ist. Ihre unter gewissen Umständen vor sich gehenden Verbindungen mit Säuren haben keine Aehnlichkeit mit Salzen, tauschen ihre Bestandtheile nicht mit anderen Salzen aus, wie es geschehen müſste, wenn sie ihrer inneren Zusammensetzung nach auf die Art, wie die Bestandtheile der Salze, combinirt wären; und dieſs alles scheint daraus zu folgen, daſs ölbildendes Gas keine Salzbasis ist, und Alkohol und Aether keine Hydrate davon, obgleich die elementare Zusammensetzung derselben durch eine solche Annahme versinnlicht werden kann. Die stärkeren Säuren geben keine Salze mit dieser Basis, d. h. bilden keine Verbindungen von Aether mit wasserfreier Säure; ein Umstand, der nothwendig folgen müſste, wenn der Aether das Hydrat von einem starken Alkali wäre. Daſs z. B. die Weinschwefelsäure nicht eine solche Verbindung vorstellen kann, geht daraus hervor, daſs auſser dem Oxaläther noch eine Weinoxalsäure besteht.

Mit diesen Anmerkungen wollte ich keines-

wegs den grofsen wissenschaftlichen Werth bestreiten, den die Speculationen von Dumas und Boullay für die Chemie als Wissenschaft haben; ich wollte nur zeigen, dafs die Resultate, zu denen sie gelangt sind, nie etwas Anderes, als *Symbole* der Zusammensetzung, die das Auffassen und Behalten derselben erleichtern, und dadurch sehr grofsen praktischen Werth haben, werden dürfen, dafs man sie aber nicht von der Seite betrachten müsse, als ob sie das *wirkliche* Zusammensetzungs-Verhältnifs darstellten.

Verhalten der Aether zu anderen Körpern.

Henry d. ä. *) hat eine grofse Anzahl von Versuchen über das Verhalten der Aetherarten zu verschiedenen Metallen und oxydirten Körpern angestellt, und daraus folgende Resultate gezogen: dafs leicht oxydirbare Metalle und stark basische Metalloxyde in Schwefeläther die Entstehung von essigsauren Salzen veranlassen, deren Essigsäure Henry jedoch von einer kleinen Menge Essigäther ableitet, der nach ihm immer darin enthalten sein soll. Die Beobachtung, dafs Aether, welcher das Lackmuspapier nicht röthet, bei Aufbewahrung in Berührung mit der Luft, die Eigenschaft, das Lackmus zu röthen, bekomme, und Essigsäure enthalte, leitet er ebenfalls von diesem Essigäther ab. Aus dem, was wir über die Zusammensetzung des Aethers wissen, ist es jedoch ganz klar, dafs durch Sauerstoff-Absorption aus der Luft, sich aus 1 At. Aether 1 At. Essigsäure und 2 At. Wasser bilden, indem 4 At. Sauerstoff aufgenommen werden, wovon die eine Hälfte in der Essigsäure bleibt, und die andere mit dem übrigen Wasserstoff des Aethers Wasser bildet.

*) Journ. de Pharm. XIII. 118.

Salpeter- und Essigäther werden bei gewöhnlicher Luft-Temperatur von einer Menge von Körpern leicht zersetzt, indem salpetrichtsaure und essigsaure Salze und Alkohol entstehen, in welchem letzteren jene aufgelöst sind. Chlorwasserstoffäther dagegen scheint mehr, als die vorhergehenden, der Zersetzung zu widerstehen.

Bromwasserstoffäther.

Serullas *) hat einen Bromwasserstoffäther dargestellt. Man erhält ihn, wenn 40 Th. Alkohol von 0,83 in einer Retorte mit 1 Th. Phosphor und 6 bis 7 Th. Brom vermischt werden; das Brom vereinigt sich sogleich mit dem Phosphor, und bei der Destillation geht Alkohol und Bromwasserstoffäther über, welcher letzterer aus dem Destillat durch Wasser gefällt wird. Er ist farblos, klar, schwerer als Wasser, riecht ätherartig, schmeckt brennend, ist sehr flüchtig, und färbt sich nicht beim Zutritt der Luft.

Producte der Fäulnifs. Ammoniakbildung von stickstofffreien Pflanzenstoffen.

Collard de Martigny **) hat gezeigt, dafs, gleich wie sich bei der Oxydation unorganischer Körper in der Luft Ammoniak bildet (siehe oben p. 115.), diefs auch mit organischen Substanzen der Fall ist; als er z. B. eine von fremden Einmischungen freie Stärke als Kleister in einem verschlossenen Raum der Einwirkung der Luft aussetzte, fand er, dafs ein darüber gehängtes rothes Lackmuspapier blau wurde und die Masse Ammoniak enthielt. Dasselbe geschah auch mit Heu, was aber nicht so beweisend ist, da das Heu stickstoffhaltige Bestandtheile enthält. Hieraus sucht er zu zeigen, dafs sich das Ammoniak, durch eine solche Ursache gebildet, in der Luft

*) Annal. de Ch. et. Ph. XXXIV. 99.

**) Journ. de Ch. med. III. 517.

und im Regenwasser befinde, und in Salpetersäure zersetzt werden könne, und dafs der durch Ammoniakbildung einmal aus der Luft genommene Stickstoff nachher dadurch in Pflanzen übergehe, dafs das Ammoniak zersetzt werde.

Vermodertes Getreide.

Braconnot *) hat ein vermodertes Getreide untersucht, das sich seit einer unbekannten Reihe von Jahren in einem unterirdischen, von allen Seiten verschlossenen Gewölbe befunden hatte, das durch Zufall geöffnet wurde. Man kann dieses vermoderte Getreide als das reinste Product der Zerstörung von Pflanzenstoffen durch Vermoderung, das jemals von einem Chemiker untersucht worden ist, betrachten. Es bestand aus Moder (Ulmin) 26,5, Moderkalk (Ulmate de chaux), verunreinigt durch phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd 42,0, einer kohligen Substanz (gewöhnlicher Moderkohle) 30,0, Salzen (Chlorkalium, Chlorcalcium, salpetersaurem Kali, salpetersaurem Kalk) und einer fettartigen Materie, zusammen 1,5.

Moder.

Zenneck **) hat einige Anmerkungen in Beziehung auf Sprengel's Abhandlung über die sogenannte Humussäure (Moder, Humus, Ulmin) mitgetheilt, worin er im Ganzen die Ansicht von Sprengel bestätigt. Er fand z. B., dafs 100 Th. trockner Moder, den er ein Hydrat nennt, 92,3 Procent Wasser enthalten. Bei Behandlung des ausgetrockneten mit absolutem Alkohol, so lange als dieser noch etwas auflöste, verlor er $\frac{1}{5}$ an Gewicht. Die Lösung röthete das Lackmuspapier. Beim Kochen des Rückstandes mit Wasser ver-

*) Annal. de Ch. et de Ph. XXXV. 262.

**) Kastner's Archiv. XII. 408.

lor dieser noch $\frac{1}{3}$, röthete aber Lackmus nicht mehr, wiewohl er sich mit Alkali vereinigte. Er führt an, daſs der Moder den Gyps zersetze und Moderkalk bilde, was er daraus schlieſst, daſs der Gyps gefärbt werde, wobei er aber nicht zeigte, daſs Schwefelsäure frei wird.

Um reinen Moder zu erhalten, wird Torfpulver mit Salzsäure behandelt, um die Basen auszuziehen; der unaufgelöste Rückstand wird ausgewaschen, mit Ammoniak behandelt und durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure gefällt und damit der Niederschlag digerirt. Dadurch bekam er ihn so rein, daſs er nach dem Verbrennen nicht mehr als 3 Procent Asche von Erden zurückliefs. Da die Moderverbindungen von Talkerde und Thonerde, nach Sprengel, nicht mehr als 6,5 und 8,8 Procent Base enthalten, so scheint Zenneck's Reinigungsmethode nicht zu empfehlen zu sein.

Zerstörungs-Producte durch Verbrennen. Verkohlung.

Bull *) hat den Vorschlag gemacht, bei der Meilerverkohlung allen Gestiebe-Abfall, so weit er hinreicht, dazu anzuwenden, um damit die beim Zusammenstellen des Holzes bleibenden Zwischenräume auszufüllen, so aber, daſs noch Zug genug zum Brennen übrig bleibe. Man erhält dabei dichte und harte Kohlen, die unter den für ein gutes Product günstigsten Umständen verkohlt worden sind. Das Gestiebe wird dabei verbrannt, und das Holz durch die davon entwickelte Hitze verkohlt.

Holzsäure.

Für die Redaction der organischen Chemie meines Lehrbuchs, die mich bisher beschäftigte, habe ich einige Versuche über die Natur der Holz-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 221.

säure und des dieselbe begleitenden Peches oder Brandharzes angestellt. Wiewohl die Ergebnisse dieser Versuche ausführlich in den Th. III. dieses Lehrbuchs aufgenommen sind, so erlaube ich mir doch, hier noch einiges in der Kürze darüber anzuführen. Die Holzsäure ist eine wäſsrige Auflösung von Essigsäure, Brandöl (so nenne ich das reine Oel im brenzlichen Oel), Brandharz (das Harz, welches, im Brandöl aufgelöst, die zähen brenzlichen Oele bildet), und einem, so viel mir bekannt ist, früher in dieser Flüssigkeit nicht bemerkten Extractivstoffs, den ich *Brandextract* nennen will, und der einen ganz bedeutenden Theil der in der Holzsäure enthaltenen fremden Stoffe ausmacht. Braconnot hat dieselbe Substanz im Ruſs gefunden, und dieſs veranlaſste mich, sie auch in der Holzsäure aufzusuchen. Durch Kochen der Holzsäure mit überschüssigem Kalkhydrat kann man den bedeutendsten Theil vom Brandöl und Brandharz entfernen, das Extract aber bleibt zurück und ist von allen am schwersten abzuscheiden. Dieses Extract erhält man, wenn man die Holzsäure genau mit Ammoniak oder Bleioxyd sättigt und durch Bleizucker fällt, wodurch das Brandharz mit dem Bleioxyd abgeschieden wird. Das überschüssige Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und zur Consistenz von Extract abgedampft, welches dann den vegetabilischen Extracten völlig ähnlich ist. Durch Alkohol wird es in einen darin unlöslichen und einen auflöslichen Theil zersetzt, welcher letztere das Meiste ausmacht. Seine Auflösung wird von Galläpfelinfusion niedergeschlagen, aber der Niederschlag wird von freier Säure aufgelöst; er wird durch Bleies-

sig, aber nur höchst unbedeutend durch Quecksilberchlorid gefällt. Wird er mit Kalkhydrat vermischt und so lange damit digerirt, als sich noch Ammoniak (von zurückgebliebenem essigsauren Ammoniak) entwickelt, darauf eingetrocknet und destillirt, so liefert er eine farblose Flüssigkeit, die kohlensaures Ammoniak und ein brenzliches Oel enthält. Diese Substanz enthält also Stickstoff. Dieser läfst sich aber nicht entdecken, wenn man das Extract ohne vorhergegangene Behandlung mit Kalk destillirt; man erhält dann eine saure Flüssigkeit, worin Kalk wenig Ammoniak verräth.

Das bei Bereitung der Holzsäure erhaltene weiche, pechartige Harz ist eine Verbindung von Essigsäure mit Brandöl und einer Substanz, die entweder die Natur eines Harzes hat, oder sie erst durch die Vereinigung mit der Säure bekommt.

Beim Auflösen dieses Harzes in Alkohol bleibt ein braunes, fein vertheiltes Pulver zurück, das nach dem Auswaschen leberbraun, erdförmig ist, und von Wasser, Aether und Essigsäure, selbst der concentrirtesten, nicht auflöst. Auf Lackmuspapier reagirt es nicht sauer, und wird selbst im Kochen nicht von kohlensauren Alkalien oder von kaustischem Ammoniak aufgelöst, löst sich aber mit schwarzer Farbe in kaustischem Kali auf; wird die gesättigte Auflösung abgedampft, so ist die erhaltene Verbindung nicht von Moderkali zu unterscheiden. In Wasser aufgelöst, wird sie von Säuren niedergeschlagen, und der Niederschlag gleicht so sehr dem Moder, dafs man ihn wohl für solchen halten kann. In diesem Zustand wird er nur bei langem Kochen und in nur geringer Menge von Wasser aufgelöst; er röthet Lackmus-

papier, ohne von der zum Niederschlagen angewandten Säure zu enthalten (denn wird seine Verbindung mit Natron durch Glühen zerstört, so findet man, wenn man mit Salzsäure gefällt hatte, in dem Rückstand kein Chlor). Das einzige Verhältniſs, worin er sich vom Moder unterscheidet, ist, daſs seine Verbindung mit Ammoniak beim Abdampfen zersetzt wird, so daſs sie sich nicht mehr in Wasser auflöst. Die bei seiner trocknen Destillation zurückbleibende Kohle brennt wie Zunder, wenn man sie an einem Punkt anzündet, und überkleidet sich in einer neutralen Silberauflösung nach wenigen Minuten, und selbst im Dunkeln, mit metallischem Silber.

Selbst das in Alkohol gelöste Harz scheint eine Substanz zu sein, die von ungleichen Reagentien verschieden zersetzt wird. Aether zerlegt dasselbe in ein auf Wasser schwimmendes, und ein darin untersinkendes Harz, wenn der Aether von ihrer gemeinschaftlichen, auf Wasser schwimmenden Auflösung abdestillirt wird; der Aether scheidet dabei ein darin unlösliches Harz und eine Portion, wahrscheinlich neugebildeten Moders ab. — Natron zerlegt jenes Harz in drei verschiedene, harzartige Stoffe, worüber ich weiter nichts anführen will. — Durch wiederholtes Kochen mit Wasser verliert dieses Harz seine Harzigkeit, seine saure Reaction und seine Auflöslichkeit in Alkohol, und verwandelt sich in dieselbe moderartige Substanz, deren ich eben erwähnte. Dieſs ist jedoch lange vor mir von Collin beobachtet worden, der jedoch den ungelösten Rückstand nicht näher untersuchte. Was dabei das Wasser auflöst, ist Harz, auflöslich geworden durch die Essigsäure, die aus dem Ungelösten ausgezo-

gen wird; beim Abdampfen dieser Auflösung bekommt man eine saure, der Holzsäure ganz ähnliche Flüssigkeit, das Extract ausgenommen; nach der Concentration der Flüssigkeit, kann man Essigsäure davon abdestilliren, worauf das zurückbleibende Harz nur in so fern in Wasser auflöslich ist, als durch eine ähnlich beschaffene Zersetzung Moder abgeschieden und eine saure Auflösung gebildet wird. Aus diesem harzartigen Körper läſst sich die Essigsäure nicht durch Basen abscheiden, weil das Harz oder der Moder mit in die Verbindung übergeht, und nur durch Kochen mit Wasser läſst sich eine solche Zerlegung bewirken. Wird der erhaltene Moder, noch ehe er durch längeres Kochen seine harzige Natur gänzlich verloren hat (was allmählig vor sich geht) mit concentrirter Essigsäure übergossen, so vereinigen sie sich zu einer pechartigen Substanz, von schwachem Bestande, da die Essigsäure davon abdunstet und den Moder erdförmig zurückläſst, während dagegen das Brandharz vor dem Kochen mit Wasser seine Eigenschaften nicht verliert, wenn man es der Luft aussetzt.

Brandöl und Brandharz.

Was wir brenzliches Oel nennen, ist eine Verbindung von ganz analoger Natur, wie die natürlichen Balsame. Es ist eine Auflösung eines Brandharzes in Brandöl, die sich durch Destillation mit Wasser trennen lassen. Die auf dem Wasser zurückbleibenden Brandharze sind von ganz verschiedenartiger Natur, je nachdem sich bei der trocknen Destillation Essigsäure entwickelt oder nicht. Die ersteren können saure Brandharze genannt werden, und gleichen, so lange sie nicht durch Kochen ihre Säure verloren haben, in ihrem Verhalten zu Alkohol und Alkalien den gewöhnlichen

chen Pflanzenharzen; die anderen dagegen, oder die nicht sauren Brandharze, sind meist weich (wiewohl geruchlos), höchst unbedeutend in Alkohol löslich, mehr in Aether, und am besten in flüchtigen und fetten Oelen, und verbinden sich wenig oder nicht mit kaustischen Alkalien.

Pflanzenanalysen.

Es sind folgende Analysen von Pflanzenstoffen und ganzen Pflanzen angestellt worden:

Analyse vom Opium, von Geiger [1]) und von Hennel [2]). Letzterer gibt an, von türkischem Opium 0,07, und von in England gewonnenem 0,05 Morphin erhalten zu haben. Ein ähnliches Resultat hatte man auch in Paris mit dem in Frankreich gewonnenen Opium bekommen. Stolze [3]), Analyse vom Copaivabalsam (52,75 trocknes Harz, 45,6 flüchtiges Oel, 1,7 weiches, braunes Harz). Leon Mayer [4]), Analyse der Malvenwurzel. Bley [5]), die Wurzel von Pimpinella Saxifraga. Dulong d'Astafort [6]) und Folki [7]), die Wurzel von Polygala virginiana. Brandes [8]), Cortex Copalesiae. Gautier [9]), Epidermis corticis Betulae. Derselbe [10]), die Stengel (?) vom Mandelbaum. George [11]), das Holz von Morus Tinctoria. Morin [12]), Centaurea benedicta. Cadet Gassicourt [13]), die Blätter von Diosma crenata (Buchu leaves). Petit [14]), Papaver orientale. Dublanc [15]), das Extract von

---

1) Bullet. univers. Sc. med. 1827. 311. 2) A. a. O. 311. 3) A. a. O. März. 307. 4) A. a. O. 306. 5) A. a. O. Juli. 312. 6) Journ. de Pharm. XIII. 567. 7) Journ. de Ch. med. III. 600. 8) Journ. de Pharm. XIII. 367. 9) A. a. O. 545. 10) A. a. O. 548. 11) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 55. 12) Journ. de Ch. med. III. 105. 13) Journ. de Pharm. XIII. 106. 14) A. a. O. 170. 15) Journ. de Ch. med. III. 1.

in Frankreich gewachsenem Papaver somniferum. Braconnot [1]), Erbsen und Bohnen. Payen [2]), Melonen. Wackenroder [3]), Semina Cinae. Buchner [4]), den Inhalt der Cocusnuſs.

---

1) Annal. de Ch. et de Ph. XXXIV. 76. 2) Journ. de Ch. med. I. 15. 3) Kastner's Archiv. XI. 78. 4) Repert. f. d. Pharm. XXVI. 337.

Thierchemie.

Flüssigkeit im Rückenmarkscanal.

Nach einer Untersuchung von Lassaigne *) hat die Flüssigkeit aus dem Rückenmarkscanal dieselbe Zusammensetzung, wie das Gehirnwasser.

Blut.

Spurgin **) hat eine ausführliche Abhandlung über das Blut in chemischer und physiologischer Hinsicht geliefert; da sie aber keine neue Thatsachen enthält, so glaube ich sie, als eine interessante Zusammenstellung des schon bekannten, nur anführen zu müssen.

Orfila ***) hat eine ausführliche Untersuchung angestellt, wie Blutflecken von anderen rothen Flecken, sowohl auf Stahl als auf Leinenzeug, zu unterscheiden sind; ein Umstand, der in medicolegaler Hinsicht von grofser Wichtigkeit ist. *a*) *Auf Stahl.* Ein Blutflecken von wenigem Blut ist hellroth, von mehr Blut dunkelroth oder braun. Bei einer Temperatur von +28° bis 30° löst sich das Blut in Gestalt von Schuppen von Stahl ab und hinterläfst das Metall rein. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre geben diese Schuppen Ammoniak, wodurch ein geröthetes Lackmuspapier blau wird. Wird der befleckte Stahl ruhig in destillirtes Wasser gestellt,

*) Journ. de Ch. med. III. 10.

**) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 199. 370. 418. II. 130. 189. 147.

***) Journ. de Ch. med. III. 365.

so senkt sich eine Auflösung vom rothen Farbstoff langsam zu Boden, und auf der Stelle des Fleckens bleiben röthliche Fasern von Faserstoff zurück. Wird das obenstehende klare Wasser abgegossen, bevor das Eisen zu rosten anfängt, und die untere concentrirte Auflösung in einem kleinen Glase erhitzt, so coagulirt sie. Chlor färbt dieselbe zuerst grün, dann wird sie davon gebleicht und zuletzt opalisirend. Wie wir oben, p. 115, gesehen haben, gibt Rost bei der Destillation ebenfalls Ammoniak; daher läfst sich aus der bloſsen Entwickelung von Ammoniak nichts schlieſsen. b) *Auf Zeugen.* Die Blutflecken werden ausgeschnitten und in destillirtes Wasser gehängt. Der Farbstoff löst sich auf und flieſst zu Boden; auf dem Zeuge bleiben Fasern von Faserstoff, die sich mit dem Nagel leicht ablösen. Ist aber der Blutflecken durch Einsaugung entstanden, so enthält er selten Faserstoff; man hat dann nur die Auflösung des Farbstoffs zu untersuchen. Hinsichtlich des Näheren verweise ich übrigens auf die Abhandlung. Dulong hatte vermuthet, Blut könne vielleicht auch an den Blutkügelchen unter dem Microscop erkannt werden, wodurch sich vielleicht finden lieſse, von welchem Thiere das Blut herrühre, allein Orfila hat diese Vermuthung nicht bestätigt gefunden *).

Im Zusammenhang hiermit ist noch zu bemerken, daſs Orfila auch die Kennzeichen für Flecken von Liquor spermaticus, in gerichtlich medicinischer Hinsicht, angegeben hat **).

Blut in der Gelbsucht.

Gollard de Martigny ***) hat das Blut eines Gelbsüchtigen untersucht, und darin, auſser

*) A. a. O. III. 434. **) A. a. O. p. 460. ***) 423.

den gewöhnlichen Bestandtheilen und dem gelben Farbstoff der Galle, ein krystallisirbares, in Alkohol lösliches Fett gefunden.

Venen-Concretion.

Eine Concretion aus der Vena poplitea eines alten Mannes bestand, nach Lassaigne *), hauptsächlich aus Faserstoff.

Verrichtungen der Galle.

Von der Arbeit über den Verdauungs-Prozeſs, von Tiedemann und L. Gmelin, die ich im letzten Jahresb. anzeigte, ist seitdem der zweite Theil erschienen, der die Fortsetzung dieser für die Physiologie so ausgezeichnet wichtigen Untersuchungen enthält. — Dieser Theil ist zwar mehr rein physiologisch, allein es ist schwer zu sagen, wo das Chemische aufhört und das Physiologische anfängt, keines kann das andere entbehren. — In Folge der Forschungen älterer Physiologen nahmen wir an, daſs die Galle eine sehr wichtige chemische Verrichtung im Darmcanal habe, ohne welche kein Chylus entstehen könne; man glaubte nämlich, daſs nach der Vermischung der Galle mit dem Chymus ein Niederschlag entstehe, und die Masse sich in einen löslichen Theil, den Chylus, der von den Saugadern absorbirt würde, und einen unlöslichen scheide, der die Basis der Excremente ausmache, und nach der Aufsaugung des Chylus aus dem Körper geschafft werde. Die von Tiedemann und Gmelin an mehreren lebenden Thieren angestellten Versuche, die Gallengänge zu unterbinden, beweisen, daſs der Chylifications-Prozeſs ohne Mitwirkung der Galle vollkommen von statten gehe, daſs also unsere frühere Ansicht davon ganz unrichtig war. Der hauptsächliche Unterschied, der durch die Abwe-

*) A. a. O. p. 157.

senheit der Galle bewirkt wird, besteht darin, daſs die Excremente, indem sie nicht mehr von der Galle gefärbt sind, weiſs werden, und zugleich dicker und trockner, was von der doppelten Ursache herzurühren scheint, daſs sie nicht von der Galle, als einer Flüssigkeit, verdünnt werden, und daſs die Thätigkeit der inneren Darmhaut durch den aufhörenden Reiz der Galle vermindert wird; auch fallen die Erscheinungen von Fäulniſs in den Contentis des Darmcanals in diesem Falle anders und gewöhnlich gröſser aus, was ebenfalls eine Folge von dem Mangel der Galle zu sein scheint. — Ob die Galle bei dem Digestions-Prozeſs eine positive Rolle spiele, lieſs sich nicht mit Sicherheit ausmitteln; so viel fanden indeſs die Verfasser, daſs gewisse derjenigen Producte, die man bei der Analyse aus der Galle erhält, in den Excrementen nicht wieder gefunden wurden, nämlich: Picromel, Osmazom, der gliadinartige Stoff und die Cholsäure; da man dieselben aber auch nicht durch Prozesse bekommt, die nach einem anderen, als dem von L. Gmelin befolgten Plane angestellt worden sind, so beweist dieſs nicht, daſs jene Stoffe wieder durch die Saugadern in die Circulation gebracht werden, zumal da man sie im Blute eben so wenig wiederfindet, und man kann daher die Zersetzung der Galle in dem Darmcanal als einen Prozeſs betrachten, wobei jene Stoffe nicht abgeschieden werden. Nach allen diesen Betrachtungen bleibt also nur noch übrig, die Galle als eine Excretion zu betrachten, wobei sich keine anderweitige Verrichtung der Galle, als die Contenta zu verdünnen und die Gefäſse und Muskelfasern des Darmcanals zu gröſserer Wirksamkeit zu reizen, entdecken läſst.

Nach diesen Ansichten haben sie sich bemüht, die Leber als ein Excretionsorgan darzustellen, welches dem Blute brennbare Bestandtheile entzieht, ähnlich den Lungen, wo jene aber verbrannt werden; und diese Ansicht haben sie durch Beobachtungen aus der vergleichenden Anatomie unterstützt, nach denen weniger vollkommen entwickelte Respirationsorgane mit stärker entwickelten Gallenbildungsorganen verbunden sind. Wiewohl diese Ansichten für die Physiologie von grossem und wesentlichem Interesse sind, so kann ich dabei doch nicht den bedeutenden Unterschied unbemerkt lassen, der zwischen den Functionen der Lunge und der Leber statt findet, dafs nämlich in der ersteren das Blut Kohlenstoff und Wasserstoff verliert und Sauerstoff aufnimmt, ohne deshalb aufzuhören Blut zu sein, und ohne aus der Circulation zu treten, während dagegen die von der Leber bewirkte Art von Absonderung darin besteht, dafs der Theil der Blutmasse, der in die Pfortader eingeht, aus der Circulation tritt, und gänzlich in Galle verwandelt wird.

Chylus, seine Zusammensetzung.

Um diese Untersuchungen zu vervollkommnen, war es auch nöthig, die Beschaffenheit der Flüssigkeiten der Saugadern im Darmcanal, bei verschiedenen Thierarten, verschiedenen Nahrungsmitteln, und mit und ohne Gegenwart der Galle, zu zeigen. Diese mühsamen Versuche führten zu sehr aufklärenden Resultaten, wovon vieles, was wir früher als ziemlich wohl erwiesen hielten, für weniger richtig befunden wurde. So fanden sie, dafs der im Chylus enthaltene Farbstoff und Faserstoff nicht im Darmcanal gebildet, sondern demselben von den Saugadern aus der von ihnen aufgenommenen Flüssigkeit beigemischt werden, nach-

dem diese letztere durch die vielen Drüsen gegangen ist, in die sich die Saugadern verbreiten; ihre Menge ist bei Thieren, die gefastet haben, oder in der Flüssigkeit der Saugadern des Beckens, wo die Menge von aufgesogenem Chylus geringer ist, relativ gröſser. Es ist also ziemlich klar, daſs diese Bestandtheile des Blutes, die dem Eiweiſs sonst so ähnlich sind, aus diesem erst nach dem Eintritt in die Adern gebildet werden. Dagegen ist das Eiweiſs offenbar ein Product vom Digestionsprozeſs, und seine Menge vermehrt sich in demselben Verhältniſs, wie die der Nahrungsmittel.

Die weiſse Farbe, d. h. das milchartige Aussehen des Chylus, von dem Fourcroy annahm, es rühre von Farbstoff her, der das Eisen als Oxydul enthalte, besteht in nichts Anderem, als in Fettkügelchen, welche im Chylus in einer emulsionsartigen Auflösung gehalten werden, und die beim Gerinnen des Chylus groſsentheils im Serum bleiben, aus dem das Fett wie eine Art von Rahm aufschwimmt, und aus dem es durch alkoholfreien Aether ausgezogen werden kann. Dieses Fett kommt, groſsentheils unverändert, aus den Nahrungsmitteln, so daſs, wenn diese Butter enthielten, der Chylus dann besonders reich an Fett ist. Die Unterbindung des Gallenganges macht keinen wesentlichen Unterschied in der Beschaffenheit des absorbirten Chylus, ausgenommen etwa, daſs derselbe bei einigen Versuchen weniger reich an Fettkügelchen gefunden wurde, was aber leicht nur eine Folge von dem krankhaften inflammatorischen Zustand sein kann, den die Unterbindung an sich schon beim Thiere hervorbrachte.

Bei der chemischen Analyse fand man im

Chylus *Eiweifs*, als Hauptbestandtheil, die *beiden extractartigen Bestandtheile des Blutes*, von denen der eine sowohl in Wasser als Alkohol, der andere nur in Wasser löslich ist, die aber beide von Gerbstoff gefällt werden; ferner *essigsaures* (milchsaures), *kohlensaures*, *phosphorsaures* und *schwefelsaures Natron*, Spuren von *Kalisalzen*, und endlich *phosphorsauren Kalk*, und *Kalkerde* in einer Verbindung, die nach dem Verbrennen kohlensauren Kalk hinterliefs.

Dieser Theil ihrer Arbeit enthält aufserdem eine Reihe von Versuchen mit lebenden Individuen über den Verdauungsprozefs bei den Vögeln, den Amphibien und Fischen, wodurch die ausgezeichnetste Analogie zwischen dem Digestionsprozefs bei diesen und den Säugethieren erwiesen wird; hinsichtlich des Specielleren mufs ich darüber auf die Arbeit selbst verweisen.

Galle und Leberparenchym.

Frommherz und Gugert *) haben die Menschengalle analysirt und dabei mehrere der von Gmelin erhaltenen, und von älteren Angaben abweichenden Resultate auch hier bestätigt gefunden. Bei einer Untersuchung des Leberparenchyms fanden sie darin 0,6179 Wasser und 0,3821 fester Bestandtheile. 100 Th. dieser festen Substanzen enthielten 71,28 lösliche und 28,72 unlösliche Stoffe. Die einzelnen Bestandtheile waren Eiweifs, welches die gröfste Menge ausmachte, Käsestoff, Speichelstoff, Fleischextract (Osmazom), eigenes Harz, von ihnen Leberharz genannt, Stearin, Elain, Talgsäure und Oelsäure, Faserstoff und die gewöhnlichen Salze des Blutes.

Eine grofse Lebergeschwulst bestand, nach

---

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 66.

ihrer Untersuchung, blofs aus Fett mit ein wenig coagulirtem Eiweifs, das sich durch kaltes Wasser vom Fett trennen liefs.

Kindswasser.

Dieselben Chemiker haben ferner das Kindswasser vom Menschen untersucht; nach ihnen besteht es aus 97 Th. Wasser und 3 Th. festen Stoffen, worin enthalten sind: Eiweifs, Speichelstoff, Käsestoff, Fleischextract, Harnstoff, eine stickstoffhaltige Materie, die von Alkali mit phosphorsaurem Kalk gefällt wird, benzoësaures Natron, kohlensaures und Hydrothion-Ammoniak, Kochsalz (viel), kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Natron, Gyps und Spuren von Kalisalzen.

Fetter Haut-Ueberzug des Foetus.

Die käseartige Materie, womit die Haut des Foetus überzogen ist, fanden sie aus Cholesterin, Speichelstoff, coagulirtem Eiweifs, kohlensaurem Natron und phosphorsaurem Kalk zusammengesetzt.

Knorpel.

Ferner untersuchten sie auch den Knorpel, den sie zusammengesetzt fanden aus: Eiweifs (wenig), Fleischextract, Käsestoff, Speichelstoff und viel Faserstoff (als Leim im Decoct), nebst 0,034 vom Gewicht des Knorpels Salzen. Da sie Faserstoff, Speichelstoff und Käsestoff unter den Bestandtheilen des Knorpels anführen, so scheinen sie mir auf die Bestimmtheit der von ihnen gebrauchten Benennung nicht Aufmerksamkeit genug zu legen. Der durch Kochen im Wasser lösliche Theil des Knorpels kann nicht Faserstoff genannt werden, wenn darunter, wie gewöhnlich, die Substanz gemeint ist, die den faserigen Theil des Blutes und Fleisches ausmacht. Dagegen aber besteht das Gewebe des Knorpels, des Zellgewebes, der Haut und der serösen Membranen aus

einer gleichartig beschaffenen Masse, die wohl einen besonderen Namen verdient, aber nicht Faserstoff genannt werden darf. Unter den Salzen aus dem Knorpel eines 20jährigen Mannes fanden sie weit mehr kohlensauren als phosphorsauren Kalk, in dem Knorpel einer 63jährigen Frau dagegen ein umgekehrtes Verhältniſs.

Glandula Thymus.

Die Thymusdrüse endlich fanden sie zusammengesetzt aus: Eiweiſs, Speichelstoff, Käsestoff, Fleischextract, Fett, Faserstoff und den gewöhnlichen Salzen. Morin *), der diese Drüse von Kälbern untersuchte, fand: Wasser 70, Eiweiſs 14, Fleischextract 1,65, Leim, mit phosphorsaurem Kalk, 6,0, einem eigenen animalischen Stoff 0,3, Faserstoff mit phosphorsaurem Natron und Kalk 8,0.

Urin.

Der Urin bei verschiedenen Krankheiten ist untersucht worden *a*) von Braconnot **), in der Gelbsucht; er enthielt den Farbstoff der Galle. (Eine in die Unterleibshöhle geflossene Flüssigkeit enthielt Galle.) *b*) Von Frommherz und Gugert ***), beim Blasencatarrh; der Urin war sauer, mit vielem Schleim, enthielt keine Harnsäure, die übrigen Bestandtheile aber in normalem Zustand. Im Nervenfieber (lenta nervosa) war der Urin arm an aufgelösten Bestandtheilen, gab aber ein starkes Sediment von Harnsäure. Urin, während eines chronischen Erbrechens bei Scirrhus des Pylorus, war von kohlensaurem Ammoniak und Natron alkalisch. Der Urin von einem Gichtpatienten enthielt kurz vor einem Anfall keine

*) Journ. de Ch. med. III. 450.

**) A. a. O. p. 480.

***) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 204.

Harnsäure und sehr wenig phosphorsaure Salze. Der bei Leberkrankheiten sich in Menge im Urin bildende Niederschlag war aus Harnsäure, harnsaurem Natron, einem rothen extractartigen Farbstoff und Blasenschleim zusammengesetzt.

Harnsteine.

Magendie und Pelletier *) haben Steine aus Knochenerde untersucht, deren häufiger Abgang lange anhielt, und die eine Menge feiner Haare enthielten. Aufserdem sind menschliche Blasensteine von Wurzer **), von Morin ***) und von Bouis †) untersucht worden. Stromeyer ††) hat das, von Marcet als einen äufserst seltenen Bestandtheil von Harnsteinen beschriebene Xanthic oxyde gefunden.

Ausdunstung.

Anselmino †††) hat eine Untersuchung über den Schweifs angestellt; er fand ihn aus Wasser und 0,005 bis 0,014 fester Materien zusammengesetzt. Aufser Wasser und freier Essigsäure, die von der Haut abdunstet, fand er 29,0 eines extractartigen, in wasserfreiem Alkohol löslichen Stoffs mit essigsaurem (milchsaurem) Alkali, 48 eines analogen Stoffs, nebst Kochsalz und Chlorkalium, auflöslich in wasserhaltigem Alkohol, 21,0 einer extractartigen, speichelstoffähnlichen, nur in Wasser löslichen Materie, nebst schwefelsaurem und phosphorsaurem Natron, 2,0 in Wasser unlöslicher Stoffe: phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd. — Der Pferdeschweifs enthielt die-

*) A. a. O. p. 207.

**) A. a. O. XIX. 197.

***) Journ. de Ch. med. III. 220.

†) A. a. O. p. 326.

††) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 72.

†††) Journ. de Ch. med. III. 232.

selben Substanzen, dabei aber viel phosphorsaure Erden und einen eigenen thierischen Stoff in ziemlich bedeutender Menge.

Colard de Martigny *) hat zu zeigen gesucht, daſs in gesundem Zustand auch gasförmige Stoffe von der Haut entwickelt werden. Sie bestehen aus Stickgas und Wasserstoffgas in veränderlichen relativen Verhältnissen, nebst Kohlensäuregas. Die Menge variirt nach der Tageszeit, der genommenen Nahrung etc.

Käsestoff.

Frommherz und Gugert **) haben bemerkt, daſs der Käse aus Kuhmilch, entweder durch Laab coagulirt, oder durch Eintrocknen seiner Auflösung in Wasser erhalten, von sehr concentrirtem Alkohol sowohl in der Kälte, als auch bedeutend mehr noch in der Wärme aufgelöst wird, wiewohl seine Löslichkeit doch immer geringe ist. Der durch Säuren niedergeschlagene Käsestoff ist in Alkohol noch löslicher. Hierdurch nähert sich der Käsestoff sehr dem Pflanzenleim, mit dem er auch in den übrigen Verhältnissen viele Aehnlichkeit hat; dieser gibt bei seiner Fäulniſs dieselben Producte, wie der Käse.

Gefaulter Käse. Aposepedin.

Diese durch Proust's Versuche merkwürdig gewordenen Producte sind neuerlich von Braconnot ***) untersucht worden. Proust hatte angegeben, daſs wenn man frisch geronnenen Käse faulen läſst, sich eine Flüssigkeit abscheide, die, nach einigen Monaten abgeschieden und abgedunstet, eine aus einer eigenen Substanz bestehende Masse gibt, die er Oxyde caséeux nannte,

*) A. a. O. p. 262.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 72.

***) Annales de Ch. et Ph. XXXVI. 159.

und aufserdem eine mit Ammoniak verbundene Käsesäure enthält. Braconnot vermischte 750 Gramm frischen Käse von geschäumter Milch mit ½ Quart Wasser, und liefs ihn bei einer Temperatur von +20° bis 25° einen Monat lang faulen. Hierauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand ausgeprefst. Der gröfste Theil vom Käse hatte sich aufgelöst. Die Flüssigkeit enthielt kein Schwefelproduct, roch aber faulig. Bis zur Honigconsistenz abgedampft, erstarrte sie zuletzt zu einer körnigen Masse, wovon Alkohol einen Theil auflöste. Der ungelöste Theil ist Proust's Oxide caséeux, und der aufgelöste sein käsesaures Ammoniak. Der in Alkohol unlösliche Theil ist eine eigene, in Wasser lösliche, thierische Materie, die durch Behandlung mit Blutlaugenkohle weifs erhalten wird. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer Auflösung setzt sie sich entweder in feinen Vegetationen oder in Ringen ab, die aus kleinen nadelförmigen Krystallen gebildet sind. Ihre reine Auflösung fault leicht, und wird von Galläpfelinfusion und von Bleiessig gefällt. Von Salzsäure wird sie in gröfserer Menge als von Wasser aufgelöst. Sie verbrennt mit Flamme und ohne Rückstand; bei der Destillation gibt sie Ammoniak. Braconnot nennt diese Substanz, statt Oxide caséeux, *Aposepedin*, vom griechischen Worte für Fäulnifs. — In dem in Alkohol löslichen Theil (dem käsesauren Ammoniak) fand derselbe freie Essigsäure, Aposepedin, das in Alkohol lösliche, und das darin unlösliche Fleischextract, ein scharfes, flüssiges, gelbes Oel, eine harzartige Substanz, essigsaures Kali mit Spuren von essigsaurem Ammoniak, und Chlorkalium. — Der ungelöst zurückbleibende Theil vom Käse gab, als er faulen ge-

lassen wurde, noch etwas mehr von denselben Substanzen, und zuletzt blieb Margarinsäure, Oelsäure, margarinsaurer Kalk und eine braune animalische Materie zurück. Natürlicherweise rührten diese fetten Säuren von Butter her, die im Käse enthalten war.

Falsche Membranen.

Lassaigne *) hat eine falsche Membran untersucht, die sich auf der Pleura bei einer Brustentzündung gebildet hatte; sie bestand, wie gewöhnlich, aus Faserstoff, Eiweiſs und den Salzen des Blutes.

Krankhafte Masse in einem Ovarium.

Stanislas Laugier **) hat eine flüssige Masse aus dem Ovarium einer, an einem Krebsschaden des Uterus verstorbenen Frau untersucht. Es war darin eine Substanz aufgelöst, die ein Mittelding zwischen Eiweiſs und Leim war, und enthielt auſserdem ein braunes Sediment, aus dem Alkohol ein gelbliches, krystallinisches Fett auszog und ein braunes Pulver zurücklieſs, das sich wie der Farbstoff des Bluts verhielt.

Concrement im Gehirn.

Von Morin ***) ist ein Gehirn-Concrement untersucht worden, welches aus einem krystallinischen Fett, coagulirtem Eiweiſs und Knochenerde bestand.

Fettgeschwulst

Nees v. Esenbeck d. j. †) fand eine Fettgeschwulst zusammengesetzt aus Talg 23,0, Fleischextract 12,0, animalischem Gummi (?) 11,0, getrocknetem Eiweiſs 23,0, phosphorsaurem Kalk 19,0, kohlensaurem Kalk 2,0, kohlensaurer Talkerde 1,5.

---

*) Journ. de Ch. med. III. 419.

**) A. a. O p. 261.

***) Journ. de Ch. med. III. 13.

†) Kastner's Archiv. XII. 460.

Destillirtes Fett.

Bussy und Lecanu *) haben ihre Untersuchungen über die Destillationsproducte des Fetts fortgesetzt (Jahresb. 1827. pag. 286.). Sie haben gezeigt, dafs die Fette, welche durch die Saponification in fette Säuren zersetzt werden können, auch bei der Destillation fette Säuren hervorbringen, und dafs die nicht saponificirbaren Fettsorten, wie z. B. Cholesterin und Aethal, sich fast unverändert und ohne Bildung von fetten Säuren überdestilliren lassen.

Aufbewahrung der Mollusken.

Nach Hünefeld soll man Mollusken, z. B. Medusen, in Alkohol von 70 bis 80 Procent, nachdem man ihn mit Kochsalz gesättigt hat, mit völliger Beibehaltung ihrer Form aufbewahren können.

Roggen von Cyprinus Barbus.

Nach einer Analyse von Dulong d'Astafort **) ist der Roggen von Cyprinus Barbus wie Eier im Allgemeinen zusammengesetzt, nämlich aus Eiweifs und einem fetten, aber scharfen Oel, Fleischextract und Salzen, und in diesen Bestandtheilen auch Phosphor.

Calandra granaria.

Mitouart und Bonastre haben in Calandra granaria, einem zu den Coleopteren gehörenden Insekt, welches in den Magazinen das Getreide zerstört, Galläpfelsäure und Gerbstoff, nebst einer blasenziehenden Materie gefunden ***). Das Resultat dieser Untersuchungen ist von Henry d. ä. und Bonastre †) bestätigt worden, indem sie in diesem Insekt ebenfalls jene Substanzen und andere

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 57.

**) Journal de Pharm. XIII. 521.

***) A. a. O. p. 508.

†) A. a. O. p. 539.

dere gewöhnliche Bestandtheile des Thierreichs, aber natürlicherweise kein Eiweifs fanden.

Zersetzungs-Producte thierischer Stoffe. Odorin, Animin, Olanin u. Ammolin.

Im vorhergehenden Jahresb., p. 340., führte ich Unverdorben's interessante Untersuchungen über die Destillationsproducte thierischer Stoffe an, in denen er eine Menge von Säuren und Basen entdeckt hat. Von diesen schien das aus dem Dippelschen Oel ausgezogene Alkali, das er Odorin nennt, die gröfste Aufmerksamkeit zu verdienen. Seine weiteren Versuche haben bewiesen, dafs aus diesem Oel nicht weniger als vier verschiedene ölartige, basische Körper entstehen können *), die man *fette Salzbasen* nennen könnte, gleich wie wir die von Chevreul entdeckten Säuren im Allgemeinen *fette Säuren* nennen. Bei Fortsetzung der Versuche über das Odorin fand er, dafs das, was er früher unter diesem Namen beschrieben hatte, zwei Salzbasen enthalte, von denen er die eine *Odorin*, die andere *Animin* nennt. — Man neutralisirt das destillirte alkalische Dippelsche Oel mit Salpetersäure, ohne davon einen Ueberschufs zuzusetzen, wodurch das Ammoniak ausgezogen wird, und destillirt dieses Oel ohne Zusatz von Wasser. Das ölartige Destillat wird für sich noch einmal destillirt. Bei +100° geht ein Oel über, welches das Licht stark bricht und sich in allen Verhältnissen in Wasser auflöst. Es ist das Odorin. Sobald das übergehende das Wasser trübt, wird das Destillat weggenommen und darauf die Destillation wieder fortgesetzt, bis ungefähr $\frac{1}{20}$ von der ursprünglichen Masse in der Retorte zurückgeblieben ist. Dieses letztere Destillat ist nun ein Gemenge von

*) Poggend. Annal. XI. 59.

Odorin und Animin. Das letztere ist zwar in Wasser löslich, bedarf aber davon sein 20faches Gewicht; durch Wasser läfst sich daher das Odorin davon trennen. Der Rückstand in der Retorte enthält, aufser Animin, eine ölartige basische Substanz, die man durch Behandlung des Gemisches mit dem 20fachen Gewicht Wassers von einander trennt, indem dann das Animin aufgelöst wird.

Das Odorin hat die im vorigen Jahresbericht angegebenen Eigenschaften, mit dem Unterschiede, dafs es sich in allen Verhältnissen in Wasser auflöst, und dafs sich seine Auflösung in der Wärme nicht trübt, welches letztere von einer Einmengung von Animin herrührt. Geröthete Lackmustinctur wird vom Odorin violett gefärbt. Seine einfachen Salze mit Säuren sind fast alle ölartig, und das mit Salzsäure gebildete wird noch nicht bei —25° fest. Bei der Destillation verlieren sie einen Theil der Base und werden sauer, und die fixen, aber schwächeren Säuren lassen dieselbe gänzlich entweichen. Mit mehreren Metallsalzen bildet dasselbe sowohl neutrale als basische Doppelsalze, von denen viele krystallisiren und weit beständiger sind, als die einfachen Salze. Solche Salze hat Unverdorben dargestellt mit Chlorgold und Chlorplatin, mit Kupferoxydsalzen von Schwefelsäure und Essigsäure, und mit Quecksilberchlorid; basische Kupfersalze löst das Odorin mit blauer Farbe auf. Von Chlor wird das Odorin zersetzt, ein Drittel verwandelt sich in salzsaures Odorin, und die übrigen $\frac{2}{3}$ bilden einen unlöslichen gelben Körper, der von Alkali in einen harzartigen, im Alkali unlöslichen, und in einen braungelben, pulverförmigen, im Alkali löslichen, zerlegt wird. Diese interessante Zersetzung hat Unverdorben nicht von der theoretischen Seite untersucht, so

dafs die Frage, ob die Zersetzung durch Abscheidung von Wasserstoff aus $\frac{2}{7}$ der Base, oder durch Abscheidung von Sauerstoff aus $\frac{1}{3}$ geschehe, sich beantworten liefs. Ueberhaupt würden die Untersuchungen über diese Salzbasen viel an Sicherheit gewonnen haben, wenn ihre elementare Zusammensetzung bestimmt worden wäre.

Das *Animin* ist ein ölartiger Körper, der sich in 20 Th. kalten Wassers auflöst, sich aber aus dieser Auflösung, wenn sie zum Kochen erhitzt wird, grofsentheils wieder niederschlägt. Die geröthete Lackmustinctur färbt es violett. Von Alkohol, Aether und Oelen wird es in allen Verhältnissen aufgelöst. Seine Verbindungen mit Säuren sind denen vom Odorin ganz ähnlich, werden aber beim Abdampfen weniger leicht zersetzt, weil das Animin weniger flüchtig ist. In seinen Verwandtschaften wetteifert es mit dem Odorin, so dafs man mit dem einen das andere aus seinen Verbindungen mit Säuren nur zum Theil austreihen kann. Mit den angeführten Metallsalzen gibt das Animin krystallisirende Doppelsalze, aber mit Goldchlorid eine ölartige, braune, und mit Quecksilberchlorid eine ölartige, farblose Verbindung. Das Animin sowohl, als auch das Odorin, verbinden sich, wie andere Salzbasen, mit den electronegativen Harzen, und lösen dieselben gleich den Oelen auf.

Das *Olanin* (aus den ersten Silben von Oleum und animale) sieht wie ein fettes Oel aus, ist farblos, und hat einen eigenen, gerade nicht unangenehmen Geruch. In der Luft wird es braun, und bildet das von Unverdorben so genannte Fuscin. Es wirkt wenig auf die Farbe von geröthetem Lackmuspapier. In Wasser ist es wenig

auflöslich, leicht auflöslich in Alkohol und Aether. Seine einfachen Salze sind den vorhergehenden ähnlich. Seine Doppelsalze mit den erwähnten Metallsalzen sehen wie Oele, oder, wenn sie fest sind, wie Harze aus. Das Doppelsalz mit Eisenchlorid ist ein dunkelbraunes Oel, welches die bemerkenswerthe Eigenschaft hat, dafs es sich aus seiner in der Kälte gesättigten Auflösung in Wasser, wozu 2 Th. von letzterem nöthig sind, beim Erwärmen zur Hälfte daraus in Gestalt eines Oels absetzt, welches sich beim Erkalten wieder auflöst. Diese Doppelsalze werden von Säuren nicht zersetzt.

Wird unrectificirtes Dippelsches Oel so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch Aufbrausen entsteht, hierauf noch eine gleiche Quantität Säure zugesetzt, und das Gemische einige Stunden lang unter Umschütteln macerirt, so enthält die Flüssigkeit, nachdem man sie abgegossen, und das zurückbleibende Oel mit Wasser, welches man zur anderen Flüssigkeit giefst, gut ausgewaschen hat, saure Salze von den fetten Salzbasen nebst einer Portion Brandöl aufgelöst. Dieses Oel sucht man auf die Art zu zersetzen und abzuscheiden, dafs man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäfse 3 Stunden lang kocht, während man das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt. Hierdurch wird das Oel verharzt und Harz abgeschieden. Die braune Flüssigkeit wird hierauf, um die Verharzung zu befördern, mit $\frac{1}{40}$ Salpetersäure vermischt, und bis zu $\frac{1}{4}$ Rückstand abgedampft. Sie wird dann bis zu ihrem vorigen Volum verdünnt und fast, aber nicht vollständig, mit kohlensaurem Natron gesättigt, und darauf so lange in einer Retorte abdestillirt, als in dem Destillat noch Animin und Odorin enthalten ist, was

sich leicht an d[illegible] Geruch des Destillats erkennen läfst. Diese können nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure durch Abdampfen concentrirt, und vermittelst ungelöschten Kalks von dem schwefelsauren Salz abdestillirt werden.

Die in der Retorte zurückbleibende saure Flüssigkeit enthält die vierte der von Unverdorben entdeckten fetten Salzbasen, nämlich das *Ammolin*. Man erhält dasselbe, indem man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron übersättigt, so dafs sowohl Ammoniak als Ammolin frei werden, worauf die Flüssigkeit beim Abdampfen ein braunes Oel absetzt, welches aus Ammolin und Fuscin besteht, und welches durch vorsichtige Destillation das Ammolin farblos liefert, indem das Fuscin zurückbleibt. Das Destillat enthält gleichwohl noch einige fremde Stoffe, die sich vermittelst kochenden Wassers ausziehen lassen.

Das Ammolin ist farblos, ölartig, schwerer als Wasser, hat fast einen so hohen Siedepunkt wie die flüchtigen Oele, destillirt mit Wasser schwer über, löst sich in 200 Th. kalten, in 40 Th. kochendheifsen Wassers auf, und in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Seine Auflösungen können ohne merkbaren Verlust abgedampft werden. Es bläut stark die Lackmustinctur und Lackmuspapier. Es treibt das Ammoniak sowohl aus Salmiak als schwefelsaurem Ammoniak aus; mit den Säuren gibt es ölförmige Salze, und mit Metallsalzen Doppelsalze, die den entsprechenden vom Olanin gleichen. Salzsaures und essigsaures Ammolin sind sublimirbar. Chlor zersetzt das Ammolin und bildet Salmiak, Animin, Fuscin und Extractivstoff. Das Ammolin verbindet sich mit mehreren Harzen und Extractivstoffen.

Geologie.

Wärme der Erde.

In einer sehr interessanten Abhandlung *) hat A. von Humboldt die verschiedenen Umstände zusammengefaſst, die in jedem einzelnen Landstrich auf dessen mittlere Temperatur und Klima Einfluſs haben können; diese stehen bekanntlich in keinem directen Verhältniſs mit der Breite, sondern es influiren darauf eine Menge einzelner und für jedes Land eigener Umstände; denn so sind z. B. die europäischen Länder unter gleicher Breite wärmer als die von Asien, weil die Mittagslinie südlich unter Europa über Afrika, also über festes Land geht, welches stärker erwärmt wird, als das Meer, und von welchem ersteren dann ein groſser Theil der aufsteigenden heiſsen Luftströme nördlich gehen, und die Länder, über welche sie streichen, erwärmen. Südlich von Asien dagegen streicht die Mittagslinie hauptsächlich über Wasser. Ich muſs mich übrigens hier begnügen, auf die Abhandlung selbst und das Studium der darin enthaltenen, so groſsartig aufgefaſsten Ansichten zu verweisen.

Im Zusammenhang mit diesem Gegenstande stehen einige Untersuchungen von Erman d. j. über die Temperatur der Quellen in der Gegend von Königberg **). Er fand dieselbe variiren zwischen +5°,22, was die niedrigste war, und die im März beobachtet wurde, und +7,74 im Octo-

*) Poggend. Annalen XI. 1. **) A. a. O. p. 297.

ber. In den Monaten Juni, Juli, August und September wurden zwar keine Beobachtungen angestellt, aber durch Rechnung fand Erman, dafs im September die Temperatur am höchsten, nämlich 7,898, sein müsse.

Die bis jetzt gemachten Erfahrungen über die innere Temperatur der Erde sind von Cordier*) gesammelt und näher geprüft worden. Er glaubt aus dieser Zusammenstellung den Schlufs ziehen zu können: 1) Dafs die Masse des Erdballs sich in geschmolzenem flüssigen Zustand befinde, und mit einer erstarrten Kruste von ungefähr 12 bis 15 Meilen Dicke umgeben sei, in welcher die Temperatur auf jede 15 Meter um 1° Cels. steige. Diefs letztere kann jedoch nur für einen kleinen Theil der äufsersten Schicht richtig sein, und das Verhältnifs mufs sich sehr bedeutend ändern, je näher man dem noch flüssigen Theile kommt. 2) Dafs das häufige Vorkommen vulkanischer Erscheinungen in früheren Zeiten in allen Gegenden der Erde darin begründet gewesen wäre, dafs die erstarrte Kruste einen weit geringeren Durchmesser hätte, und bei darauf wirkendem Druck leichter zu durchbrechen war, so dafs auch die Lava meistens durch Spalten ausgeflossen sei. Aber die volcanischen Phänomene würden um so seltener, je dicker die Kruste werde; dafs aber die Lava heut zu Tage aus demselben Reservoir wie vormals komme, scheine daraus hinlänglich hervorzugehen, dafs sie noch jetzt von derselben Beschaffenheit, wie die ältesten volcanischen Gebirgsarten sei.

Als diese Abhandlung in der französischen

---

*) Annales des Mines 1827. II. 53.

Akademie der Wissenschaften vorgetragen wurde, suchte Ampère*) die Richtigkeit jener Schlüsse zu bestreiten, und glaubte dagegen, daſs die gefundene höhere Temperatur im Innern der Erde, nahe unter ihrer Oberfläche, von den electrischen Strömungen hergeleitet werden müsse, die nach seiner Annahme von Osten nach Westen gehen, und die Ursache der magnetischen Phänomene der Erde sind.

Aberrationen in der Länge des Secundenpendels.

Bei den Pendelversuchen, die von Duperrey auf seiner Entdeckungsreise mit der Corvette la Coquille angestellt wurden, ergab es sich, daſs auf Isle de France das Pendel am Tage 13 bis 14, und auf der Insel Ascension 5 bis 6 Oscillationen mehr machte, als es nach der Rechnung machen sollte. Hierdurch werden ältere Beobachtungen bestätigt, daſs auf vulcanischem Boden die Schwingungen des Pendels beschleunigt werden. Uebrigens leiteten diese Pendelversuche zu dem gewiſs nicht unerwarteten Resultate, daſs am Südpol die Abplattung der Erde ganz so wie am Nordpol beschaffen ist.

Bildung der Flötzformation.

Eine für die Geologie sehr wichtige Frage ist, ob die secundären Erdschichten sich unter Wasser gebildet haben. Diese Frage ist von Prevost**) einer Untersuchung unterworfen worden, indem er mit vielem Scharfsinn alle Erfahrungen, aus denen sich hierüber etwas abnehmen läſst, gesammelt und beurtheilt hat. Aus diesen Untersuchungen hat er gefunden, daſs kein geologisches Phänomen für die Existenz einer ursprünglichen Continental-Oberfläche zu sprechen

*) Journal de Pharm. XIII. 455.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 419.

scheine, sondern er bleibt bei dem Schlufs stehen, dafs die letzten, die sogenannten Flötzformationen, ihre Bildung in einem ruhigen und tiefen Meere begonnen haben, indem sich daraus die beiden Kalklagen (die zwei Varietäten der Kreide), welche die unterste Schicht dieser Formation bilden, abgesetzt hätten. Dabei aber wird man fragen, woher alle der kohlensaure Kalk, den dieses Meer enthielt, gekommen sei, in welchem Zustand er darin enthalten gewesen, und warum er zuletzt daraus niedergefallen sei. Er nimmt dann 6 auf einander folgende Epochen an, die neue Schichten abgesetzt, oder die Lage und das Ansehen der Masse verändert hätten. Da einmal die Geschichte der Bildung dieser Formationen für uns verloren ist, so werden wir wohl niemals zu einer richtigen Kenntnifs ihrer Entstehung gelangen; denn es können dabei Ursachen von einer für unsere Erfahrung so fremden Beschaffenheit mitgewirkt haben, dafs wir sie vielleicht nicht einmal vermuthen können. Auf jeden Fall verdient dieser Gegenstand, durch nüchterne Speculationen, wie die obigen, bearbeitet zu werden, denn immer mufs wenigstens ein Theil der so durch Vermuthungen aufgestellten Geschichte wahr werden.

Geschiebe.

L. von Buch *) hat in einer sehr interessanten Abhandlung Untersuchungen über die Kraft angestellt, durch welche in den Alpen jene losen Steinblöcke, die wir Geschiebe nennen, oft sehr weit weg transportirt, und zuweilen sehr hoch auf Bergen abgesetzt worden sind. Es gibt eigentlich zwei Hypothesen, die von dieser sonderbaren Wegführung aufgestellt werden können, und deren

*) Poggend. Annal. IX. 575.

Wahrscheinlichkeit durch die Erscheinungen, die sich noch heut zu Tage zuweilen in den Schweizer Alpen ereignen, unterstützt wird; nach der einen nämlich reifst das, unaufhörlich aus der Schneeregion herabsteigende Eis (die Gletscher) Steinblöcke mit sich, und läfst sie, nach dem Aufthauen, auf der Erde zurück *); nach der anderen sammelt sich das Wasser eines Flusses, der in seinem Laufe gehemmt wird, in einem Thale sehr hoch an, und es wird dadurch endlich ein Durchbruch bewirkt, wodurch das hervorbrechende Wasser Erde, Sand, Kies und Steinblöcke selbst von gröfserem Durchmesser mitreifst; denn dieses Wasser ist nicht mehr reines Wasser, sondern eine dicke, sich fortbewegende Masse aus diesen Substanzen, in welcher die schweren Blöcke nicht schnell genug zu Boden gelangen können, sondern mit dem Ganzen oft weit weggeführt werden. Hiervon hat man ein ziemlich neues Beispiel vor einigen Jahren bei dem Durchbruch eines, durch einen Gletscherwall aufgestaueten See's in Wallis gehabt, wobei viele Felsblöcke, Trümmer, Steine, Erde, Sand u. s. w. mit fortgerissen, und Granitblöcke von aufserordentlicher Gröfse in einer Entfernung von 6 Meilen abgesetzt wurden. — Mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit sucht von Buch zu zeigen, dafs den in den Alpen statt gehabten Wegführungen von Geschieben die letztgenannte Ursache zu Grunde liege, dafs sie nicht, wie einige Naturforscher angenommen haben, mit einer allgemeinen Fluth, die in einer einzigen Richtung über die ganze Erde Grus und Geschiebe geführt habe, in Verbindung zu stehen scheinen, sondern

*) Vergl. Jahresb. 1826. p. 285.

dafs sie von einzelnen localen Fluthen herrühren, die folglich nach dem Laufe der einzelnen Thäler eine ungleiche Richtung gehabt haben, und dafs diese Katastrophen wahrscheinlich durch vulcanische Phänomene verursacht worden sind, indem das Urgebirge von Innen aus gehoben worden ist, und die Uebergangs- und Flötzschichten durchbrochen hat; hierbei nun wurde der Lauf der Wasser gehemmt, bis sie, zu einem hohen Stande angesammelt, das Hindernifs durchbrechen konnten, oder es wurden Seen, durch Erhebung des Bodens, auf einmal entleert, u. s. w. Es ist also klar, dafs in den Alpen speciell solche Phänomene statt gefunden, und sich daselbst öfters wiederholt haben können. Gleichwohl möchten jedoch die Geschiebe, welche in so ungeheurer Menge ganz Scandinavien bedecken, und sich noch selbst bis in die Ebenen von Berlin verbreiten, nicht auf dieselbe Art herbeigeführt worden sein. Es mufs einem solchen Transport auf so weite Entfernungen noch eine allgemeinere und gewaltsamere Ursache zu Grunde liegen, und es steht diese Erscheinung wahrscheinlich mit der Bildung der Alluvialerde, in und auf welcher diese Geschiebe liegen, und mit der Formation jener in Schweden so häufig vorkommenden, sich weit erstreckenden Hügelketten von Sand und Kies (Åsar) im Zusammenhang.

Vulcane.

Von L. v. Buch *) ist ferner eine Abhandlung über den Zusammenhang der Vulcane auf der Erdoberfläche erschienen. Aber diese interessanten Ansichten erfordern, dafs man sie unabgekürzt studire; es läfst sich daraus kein Auszug

*) Poggend. Annal. X. 1. 169. 345. 514.

machen, ohne das ganze Bild unvollständig zu geben. „Es theilen sich alle Vulcane der Erdoberfläche, sagt v. Buch, in zwei wesentlich von einander verschiedene Klassen: in *Central-* und in *Reihen-Vulcane*. Jene bilden allemal den Mittelpunkt einer grofsen Menge um sie her, fast gleichmäfsig nach allen Seiten hin wirkender Ausbrüche. Diese, die Reihen-Vulcane, liegen in einer Reihe hinter einander, oft nur wenig von einander entfernt, wie Essen auf einer grofsen Spalte, was sie denn wohl auch sein mögen. Man zählt auf solche Art zuweilen zwanzig, dreifsig oder auch noch mehr Vulcane, und so ziehen sie sich über bedeutende Theile der Erdoberfläche hin. In Hinsicht ihrer Lage sind sie dann wiederum von zweierlei Art. Entweder erheben sie sich als einzelne Kegelinseln aus dem Grunde der See; dann läuft gewöhnlich ihnen zur Seite ein primitives Gebirge völlig in derselben Richtung, dessen Fufs sie zu bezeichnen scheinen, — oder diese Vulcane stehen auf dem höchsten Rücken dieser Gebirgsreihe, und bilden die Gipfel selbst. — In ihrer Zusammensetzung und in ihren Producten sind diese beiden Arten von Vulcanen nicht von einander verschieden. Es sind fast jederzeit, nur mit wenigen Ausnahmen, Berge von Trachyt, und die festen Producte daraus lassen sich auf solchen Trachyt zurückführen.“ — v. Buch betrachtet die Vulcane als offene Communicationen in der fest gewordenen Rinde der Erde, die mit der inneren geschmolzenen Masse, die durch zufällige Ursachen zu Zeiten durch diese, noch von Zeit zu Zeit sich bildenden Oeffnungen ausgeprefst wird, in Gemeinschaft stehen. — Zu den Central-Vulcanen rechnet er 1) die Liparischen In-

seln, 2) den Aetna, 3) die phlegräischen Felder mit dem Vesuv, 4) Island, 5) die Azorischen Inseln, 6) die Canarischen Inseln, 7) die Cap-Verdischen Inseln, 8) die Gallopagos, 9) die Sandwich-Inseln, 10) die Marquesas, 11) die Societäts-Inseln, 12) die freundschaftlichen Inseln, 13) Bourbon. Als zweifelhafte Central-Vulcane werden noch angeführt: der Demavend, zwischen dem Caspischen Meere und den Ebenen von Persien; der Ararat; der Seiban-Dagh, am nördlichen Ende des See's Van; die tartarischen Berge östlich von China. — Reihen-Vulcane: 1) die griechischen Inseln, 2) die Westaustralische Reihe, 3) Reihe der Inseln von Sunda, 4) die Reihe der Molucken und Philippinen, 5) Reihe der japanischen und kurilischen Inseln und von Kamtschatka, 6) Reihe der Aleutischen Inseln, 7) Reihe der Marianen, 8) Reihe von Chili, 9) von Quito, 10) Reihe der Antillen, 11) Reihe von Quatimala, 12) von Mexico.

Vulcan-Ausbrüche durch Spalten.

Eine von Ellis *) gegebene Beschreibung der Eruptions-Spalten in einem Thal oder Kessel auf Owaihi, einer der Sandwich-Inseln, ist dadurch merkwürdig, weil dadurch in unserer Zeit die Wirklichkeit der Eruptionsart erwiesen wird, von der wir vermuthen, daſs sie in den frühesten Perioden unserer Erde stattgefunden habe.

Vulkan auf Island.

Auf Island soll den 13. Febr. 1827, auf einem der schneebedeckten Berge dieser Insel, ein Vulcan ausgebrochen sein. — Am 20. Juni 1827 fand Capitain Sauvage **), auf der französischen Goëlette Bonne Emma, 20 Lieus östlich von den Azo-

*) A. a. O. IX. 141.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 418.

ren, eine 3 Lieus weite Strecke des Meeres mit Bimstein, Zuckerrohr, Stroh und Holzstücken bedeckt. Dieser Umstand scheint auf einen Vulcan-Ausbruch zu deuten, worüber aber bis jetzt noch weitere Nachrichten fehlen.

Erdbeben. Die im Laufe von 1827 bemerkten Erdstöfse sind alle von so gelinder Beschaffenheit gewesen, dafs dadurch kein Schaden verursacht wurde; keiner von allen, die bemerkt und bekannt geworden sind, hat besondere Aufmerksamkeit verdient.

Berichtigungen im Jahresbericht 1828.

Seite 175 Zeile 13 v. o. ist ausgelassen: diejenigen, welche glauben, dafs die Mineralogie noch einen höheren Zweck, als die Kenntnifs der äufseren Eigenschaften der Mineralkörper, hat, werden gewifs finden, dafs diese Zusammenstellungen und klareren Ansichten, zu denen sie führen, von grofsem Werth sind.

— 190 — 5 v. u. ist nach „durchsichtigen Serpentin von" zu setzen: Hvittis in Finnland. 8) Serpentin von.

Jahresbericht 1829.

Seite 9 Zeile 12 v. o. statt „durch das Zittern einer beweglichen Zunge gegen eine unbewegliche entsteht", lies: entsteht, indem eine bewegliche zitternde Zunge einen durch eine Röhre gehenden Luftstrom periodisch unterbricht.

— 113 — 3 v. u. statt Zink l. Zinn.

— 143 — 13 v. u. ist nach „Chlorüren" hinzuzusetzen: der Radicale.

— 208 — 14 v. u. $AgAu^5$ soll wohl heifsen $AgAu^2$.

— 215 — 2 v. o. st. $\frac{M}{F}$ lies $\frac{M}{f}$

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.





